

**Über Synthese
und IR-spektroskopische Untersuchungen von
mercaptosubstituierten Benzochinonen-(1,4)**

von
Roland Korn
aus Nürnberg

1967



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533916_0004

**Über Synthese
und IR-spektroskopische Untersuchungen von
mercaptosubstituierten Benzochinonen-(1,4)**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt von
Roland Korn
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1967

Dekan: Prof. Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter: Prof. Dr. H. Fießelmann

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. H. J. Bestmann

Meiner Mutter in Dankbarkeit gewidmet.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Fießelmann

danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, seine wertvollen Ratschläge und die stets freundliche Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Außerdem gilt mein Dank Herrn G. Ottmann, der in gleichlaufenden Versuchen die Durchführung dieser Arbeit unterstützte.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
 <u>Theoretischer Teil</u>	
Einleitung	2
I. Monosubstituierte Benzochinone-(1,4)	
A) Einfache Addition von Mercaptanen an Benzochinon-(1,4)	
Reaktionsmechanismus	3
2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I)	6
2-[4-Chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (II)	6
2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4) (III)	7
2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) (IV)	7
Versuch zur Anlagerung von Thiosalicylsäure und	
Thiosalicylsäuremethylester an Benzochinon-(1,4)	7
2-Phenoxy-benzochinon-(1,4) (V)	7
2-Methoxy-benzochinon-(1,4) (VI)	8
B) Umsetzung von 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII) mit	
Mercaptiden	
Darstellung von 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII)	9
Umsetzung von 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII) mit	
Natriumthiophenolat	9
Umsetzung von 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII) mit	
4-Chlor-natriumthiophenolat	10
Umsetzung von 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII) mit	
Natriumphenolat	10
Zusammenfassung	10
II. Disubstituierte Benzochinone-(1,4)	
A) Nucleophile Substitution an Dichlor-benzochinonen-(1,4)	
Darstellung von 2,3-Dichlor-benzochinon-(1,4) (VIII)	11
Darstellung von 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX)	11
Darstellung von 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) (X)	12
Umsetzung der Dichlor-benzochinone-(1,4) mit Thiophenol	12
Tabelle 1: Übersicht über die dargestellten Bis-	
[phenylmercapto]-benzochinone-(1,4)	
(XI, XII, XIII)	13

Umsetzung der Dichlor-benzochinone-(1,4) mit 4-Chlor-thiophenol	13
Tabelle 2: Übersicht über die dargestellten Bis- [4-chlor-phenylmercapto]-benzochinone-(1,4) (XIV, XV, XVI)	14
2,5-Bis-[3-methoxy-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XVII)	14
Versuche zur Substitution der Dichlor-benzochinone-(1,4) mit Benzylmercaptan	14
Versuche zur Substitution der Dichlor-benzochinone-(1,4) mit Phenacylmercaptan	15
Tabelle 3: Basenempfindlichkeit von 2-Phenacyl- mercapto-benzochinon-(1,4) (IV)	17
Umsetzung der Dichlor-benzochinone-(1,4) mit Phenolen in absolutem Methanol	17
Darstellung von 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XIX) durch andere Autoren	17
Umsetzung von 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) mit Natriumphenolat in abs. Methanol	18
Umsetzung von 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) mit 4-Nitro-natriumphenolat in abs. Methanol	19
Umsetzung von 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) mit Natriummethylat in abs. Methanol	19
Nucleophiler Austausch am 2,5-Bis-[phenoxy]-benzo- chinon-(1,4) (XIX) zum 2,5-Bis-[methoxy]-benzo- chinon-(1,4) (XVIII)	19
Austauschversuch am 2,5-Bis-[methoxy]-benzochinon-(1,4) (XVIII) mit Thiophenol	21
2,3- und 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) (VIII und X) als Reaktionspartner	21
Umsetzung der Dichlor-benzochinone-(1,4) mit Phenol in absolutem Tetrahydrofuran	21
Darstellung von 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XIX)	21
Umsetzung von 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) (X) mit Natriumphenolat in abs. Tetrahydrofuran	22
Umsetzung von 2,3-Dichlor-benzochinon-(1,4) (VIII) mit Natriumphenolat	23

Reaktionsmechanismus der nucleophilen Austausch-	
reaktionen an den Dichlor-benzochinonen-(1,4)	23
Diskussion der erfolglosen Substitutionsversuche	25
α , β -Bis-[phenylmercapto]-maleinsäureanhydrid (XXI)	25
2,6-Bis-[benzyloxy]-benzochinon-(1,4) (XXII)	26
B) Doppelte Addition von Mercaptanen an Benzochinon-(1,4)	
Reaktionsmechanismus	27
Doppelte Addition von Thiophenol an Benzochinon-(1,4)	
nach O. Dimroth und Mitarbeitern	28
Doppelte Addition von 4-Chlor-thiophenol an Benzo-	
chinon-(1,4) nach O. Dimroth und Mitarbeitern	29
2,5-Bis-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXX)	29
Doppelte Anlagerung von Phenacylmercaptan an Benzo-	
chinon-(1,4) nach H. Fießelmann und K. Schielmann	29
Thiosalicylsäure als Addend	30
Versuch zur Anlagerung von Thiophenol an 2,5-Dichlor-	
benzochinon-(1,4) (IX)	30
C) Stufenweise Addition von Mercaptanen an Benzo-	
chinon-(1,4)	
Anlagerung von Thiophenol an 2-Phenylmercapto-	
benzochinon-(1,4) nach O. Dimroth und Mitarbeitern	31
2,5-Bis-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXX)	31
2,5-Bis-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXI)	32
Gemischt substituierte Benzochinone-(1,4)	
2-[Phenylmercapto]-6-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4)	
(XXXII)	32
2-[Phenylmercapto]-5-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4)	
(XXXIII)	33
2-[Phenylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzo-	
chinon-(1,4) (XXXIV)	33
2-[Phenylmercapto]-6-[phenacylmercapto]-benzo-	
chinon-(1,4) (XXXV)	33
2-[Benzylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4)	
(XXXVI)	34
III. Tetrasubstituierte Benzochinone-(1,4)	
Darstellung	36
Tabelle 4: Übersicht über die dargestellten tetra-	
substituierten Chinone-(1,4)	
(XXV, XXVI, XXVII, XXIX, XX)	37

IV. Strukturaufklärung durch IR-spektroskopische Untersuchungen

Einleitung	38
A) IR-spektroskopischer Vergleich der dargestellten monosubstituierten Benzochinone-(1,4)	38
Tabelle 5: Die wichtigsten Absorptionsbanden der monosubstituierten Benzochinone-(1,4)	39
Strukturaufklärung einer von H. Fießelmann und K. Schielmann dargestellten Verbindung	40
IR-Spektren der monosubstituierten Benzochinone-(1,4)	41
Tabelle 6: Lage und Zuordnung der Banden der monosubstituierten Benzochinone-(1,4)	43
B) IR-spektroskopischer Vergleich der dargestellten 2,3-disubstituierten Benzochinone-(1,4)	45
Tabelle 7: Die wichtigsten Absorptionsbanden der 2,3-disubstituierten Benzochinone-(1,4)	45
IR-Spektren der 2,3-disubstituierten Benzochinone-(1,4)	46
Tabelle 8: Lage und Zuordnung der Banden der 2,3-disubstituierten Benzochinone-(1,4)	47
C) IR-spektroskopischer Vergleich der dargestellten 2,5-disubstituierten Benzochinone-(1,4)	48
Zur Konstitution des 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-benzochinons-(1,4) (XXXI)	48
Tabelle 9: Die wichtigsten Absorptionsbanden der 2,5-disubstituierten Benzochinone-(1,4)	49
IR-Spektren der 2,5-disubstituierten Benzochinone-(1,4)	50
Tabelle 10: Lage und Zuordnung der Banden der 2,5-disubstituierten Benzochinone-(1,4)	53
D) IR-spektroskopischer Vergleich der dargestellten 2,6-disubstituierten Benzochinone-(1,4)	57
Tabelle 11: Die wichtigsten Absorptionsbanden der 2,6-disubstituierten Benzochinone-(1,4)	57
IR-Spektren der 2,6-disubstituierten Benzochinone-(1,4)	58
Tabelle 12: Lage und Zuordnung der Banden der 2,6-disubstituierten Benzochinone-(1,4)	60
IR-spektroskopischer Vergleich des durch Addition dargestellten 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinons-(1,4) (XIII) mit einem Gemisch aus 2,5- und 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII + XIII)	62

	Seite
E) IR-spektroskopischer Vergleich der dargestellten tetrasubstituierten Benzochinone-(1,4)	63
Tabelle 13: Die wichtigsten Absorptionsbanden der tetrasubstituierten Benzochinone-(1,4)	63
IR-Spektren der tetrasubstituierten Benzochinone-(1,4)	64
Tabelle 14: Lage und Zuordnung der Banden der tetrasubstituierten Benzochinone-(1,4)	66
F) Zuordnung der Aromatenbanden	68
Tabelle 15: Lage der Aromatenbanden der 4-Chlorphenylmercapto-substituierten Benzochinone-(1,4)	68
Tabelle 16: Lage der Aromatenbanden der phenylmercapto-, benzylmercapto- und phenacylmercapto-substituierten Benzochinone-(1,4)	69
Graphische Darstellung der C=O- und C=C-Absorptionsbanden der mercaptosubstituierten Benzochinone-(1,4)	70
Graphische Darstellung der Aromatenabsorptionsbanden der mercaptosubstituierten Benzochinone-(1,4)	70a
V. Umsetzung von 2,5-Dichlor-, bzw. 2,5-Dibrom-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester (XXXVII, bzw. XXXVIII) mit Mercaptanen und Aminosäureestern	
Darstellung der Chinonkomponenten	71
Umsetzung mit Mercaptanen	72
Tabelle 17: Übersicht über die dargestellten Thioäther (XXXIX, XL, XLI)	73
Umsetzung mit Aminosäureestern	74
Tabelle 18: Übersicht über die dargestellten Aminosäureesterderivate (XLII, XLIII)	75
Intramolekularer Ringschluß der unter Kapitel V dargestellten Thioäther, Darstellung von 3,7-Dihydroxy-2,6-bis-[carbomethoxy]-4,8-dioxo-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-dithiophen (XLIV)	76
Reduzierende Acetylierung von XLIV	78
Ringschlußversuch mit 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XLI)	79
Intramolekularer Ringschluß der unter Kapitel V dargestellten Aminosäureesterderivate, Ringschlußversuch mit 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[carbäthoxymethylamino]-benzochinon-(1,4) (XLII)	79

	Seite
3,7-Dihydroxy-2,6-bis-[carbäthoxy]-1,5-bis-[methyl]-	
4,8-dioxo-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-pyrrol (XLVI)	80
Reduzierende Acetylierung von XLVI	81
VI. Strukturaufklärung eines Thionaphthenkörpers	
A) Untersuchungen und Ergebnisse von H. Fießelmann und	
A. Sens	82
B) Strukturaufklärung	85
2-Benzoyl-3-hydroxy-thionaphthen (L)	86
Diskussion des IR-Spektrums von L	86
Abbau von L zu Thioindigo (LI)	87
Darstellung von 2-Benzoyl-3-hydroxy-thionaphthen (L)	
nach S. Smiles und B. N. Ghosh	87
2-[4-Methoxy-benzoyl]-3-hydroxy-thionaphthen (LII)	89
Diskussion des IR-Spektrums von LII	90
Abbau von LII zu Thioindigo (LI)	90
6-Äthoxy-2-benzoyl-3-hydroxy-thionaphthen (LIII)	90
Diskussion des IR-Spektrums von LIII	90
Abbau von LIII zu 6,6'-Bis-[äthoxy]-thioindigo (LIV)	91
IR-Spektren der unter Kapitel VI zur Strukturaufklärung	
dargestellten Verbindungen	92
Tabelle 19: Lage und Zuordnung der Banden der unter	
Kapitel zur Strukturaufklärung	
dargestellten Verbindungen	95

Experimenteller Teil

I. Hinweise zur Darstellung der Ausgangsmaterialien	
1) 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII)	97
2) 2,3-Dichlor-benzochinon-(1,4) (VIII)	97
3) 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX)	98
4) 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) (X)	98
5) Succinylobernsteinsäurediäthylester	98
6) 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-	
diäthylester (XXXVII)	98
7) 2,5-Dibrom-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-	
diäthylester (XXXVIII)	99
8) Phenacylmercaptan	99
9) Phenacylacetylsulfid	99
10) Thiosalicylsäuremethylester	100

	Seite
11) 3-Methoxy-thiophenol, m-Thioanisol	100
12) Natriumphenolat	100
13) Glycinäthylester	100
14) (N-Methyl)-glycinäthylester, Sarcosinäthylester	101
II. Substituierte Benzochinon-(1,4)	
1) 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I)	101
2) 2-[4-Chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (II)	101
3) 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4) (III)	102
4) 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) (IV)	103
5) 2-Phenylmercapto-hydrochinon (IVa)	103
6) 2-Phenoxy-benzochinon-(1,4) (V)	104
7) 2-Methoxy-benzochinon-(1,4) (VII)	104
8) 2,3-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XI)	104
9) 2,5-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII)	105
10) 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XIII)	105
11) 2,3-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XIV)	106
12) 2,5-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XV)	107
13) 2,6-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XVI)	107
14) 2,5-Bis-[3-methoxy-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XVII)	108
15) 2,5-Bis-[methoxy]-benzochinon-(1,4) (XVIII)	108
16) 2,5-Bis-[methoxy]-benzochinon-(1,4) (XVIII) durch nucleophilen Austausch an 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XIX)	109
17) 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XIX)	109
18) 2,3,5,6-Tetra-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XX)	109
19) α , β -Bis-[phenylmercapto]-maleinsäureanhydrid (XXI)	110
20) 2,6-Bis-[benzyloxy]-benzochinon-(1,4) (XXII)	110
21) 1,2,4-Tris-[benzyloxy]-5-nitro-benzol (XXIII)	111
22) 2,3,5,6-Tetra-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXV)	111
23) 2,3,5,6-Tetra-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXVI)	112
24) 2,3,5,6-Tetra-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXVII)	112
25) 2,3-Bis-[phenylmercapto]-naphthochinon-(1,4) (XXIX)	112

	Seite
26) Umsetzung von Benzochinon-(1,4) mit Thiophenol nach O. Dimroth und Mitarbeitern	113
27) Umsetzung von Benzochinon-(1,4) mit 4-Chlor-thiophenol nach O. Dimroth und Mitarbeitern	114
28) 2,5-Bis-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXX)	114
29) Umsetzung von 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I) mit Thiophenol nach O. Dimroth und Mitarbeitern	115
30) 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXI)	115
31) 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-hydrochinon (XXXIa)	116
32) 2-[Phenylmercapto]-6-[benzylmercapto]- benzochinon-(1,4) (XXXII)	116
33) 2-[Phenylmercapto]-5-[benzylmercapto]- benzochinon-(1,4) (XXXIII)	117
34) 2-[Phenylmercapto]-5-[phenacylmercapto]- benzochinon-(1,4) (XXXIV)	117
35) 2-[Phenylmercapto]-6-[phenacylmercapto]- benzochinon-(1,4) (XXXV)	118
36) 2-[Benzylmercapto]-5-[phenacylmercapto]- benzochinon-(1,4) (XXXVI)	118
III. Umsetzungsprodukte des 2,5-Dichlor-, bzw. 2,5-Dibrom- benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylesters (XXXVII, bzw. XXXVIII)	
1) 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[carbomethoxymethylmercapto]- benzochinon-(1,4) (XXXIX)	119
2) 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[carbäthoxymethylmercapto]- benzochinon-(1,4) (XL)	120
3) 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[phenacylmercapto]- benzochinon-(1,4) (XLI)	120
4) 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[carbäthoxymethylamino]- benzochinon-(1,4) (XLII)	120
5) 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[carbäthoxymethyl-(N-methyl)- amino]-benzochinon-(1,4) (XLIII)	121
6) 3,7-Dihydroxy-2,6-bis-[carbomethoxy]-4,8-dioxo- benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-thiophen (XLIV)	121
7) 3,4,7,8-Tetra-[O-acetyl]-benzo-[1,2-b : 4,5-b']- di-thiophen (XLV)	122
8) 1,5-Dimethyl-2,6-bis-[carbäthoxy]-3,7-dihydroxy- 4,8-dioxo-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-pyrrol (XLVI)	123

	Seite
9) 1,5-Dimethyl-2,6-bis-[carbäthoxy]-4,8-bis- [O-acetyl]-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-pyrrol (XLVII)	123
IV. Thionaphthenderivate	
1) 2-Benzoyl-3-hydroxy-thionaphthen (L)	124
2) 2-[4-Methoxy-benzoyl]-3-hydroxy-thionaphthen (LII)	124
3) 6-Äthoxy-2-benzoyl-3-hydroxy-thionaphthen (LIII)	124
4) Thioindigo (LI)	125
5) 6,6'-Bis-[äthoxy]-thioindigo (LIV)	125
Literaturverzeichnis	126

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Die vorliegende Arbeit befaßt sich in ihrem ersten Teil mit der Darstellung und IR-spektroskopischen Untersuchung von Mercapto-benzochinonen-(1,4)

Die Darstellung derselben gelingt auf zwei verschiedenen Wegen: Erstens durch einfache, doppelte und gemischte 1,4-Addition von Mercaptanen und Thiophenolen an Benzochinon-(1,4) oder zweitens durch nucleophile Substitution der entsprechenden Chlor-benzochinone-(1,4) durch Mercaptidgruppen. Auch die Einwirkung von Phenolaten auf Chlor-benzochinone-(1,4) wird untersucht.

Die beiden Darstellungsmethoden und die daraus erhaltenen Produkte werden miteinander verglichen und deren Struktur durch IR-spektroskopische Untersuchungen aufgeklärt.

Weiterhin wird die Austauschbarkeit von Halogen im 2,5-Dichlor-, bzw. 2,5-Dibrom-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester gegen Mercaptane und Aminosäureester untersucht. Die daraus gewonnenen Produkte dienen als Ausgangssubstanzen zur Darstellung von Anthrachinonanalogen in der Thiophen- und Pyrrolreihe.

Im letzten Teil wird durch Synthese, Abbau und IR-spektroskopische Untersuchungen die Struktur und Bildungsweise eines von H. Fießelmann und A. Sens dargestellten Thionaphthenkörpers aufgeklärt.

Theoretischer Teil.

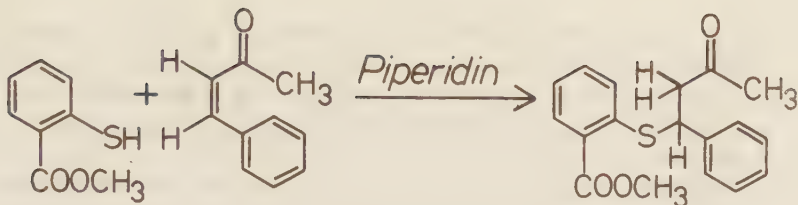
Einleitung:

Die erste und kurze Beschreibung über die Einwirkung von Thiophenol auf Benzochinon-(1,4) geben J. Tröger und A. Eggert⁽¹⁾ im Jahre 1896. T. Posner⁽²⁾ kommt durch Umsetzung von Benzochinon-(1,4) und Thio-phenol in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff zu Chinhydronen, die er isoliert und zersetzt. Er beschreibt die so erhaltenen Chinone als 2,5- und 2,6-Diphenylmercapto-benzochinone-(1,4). O. Dimroth, L. Kraft und K. Aichinger⁽³⁾ verwenden zur Umsetzung von Benzochinon-(1,4) mit Thiophenol verschiedenprozentigen Eisessig und kommen ebenfalls zu den von T. Posner⁽²⁾ beschriebenen Produkten.

K. Fries und W. Pense⁽⁴⁾ setzen 2 Mol o-Nitro-thiophenol in Alkohol mit 1 Mol Chloranil um. Sie erhalten nicht das von ihnen gewünschte 2,5-Dichlor-3,6-bis-[o-nitro-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4), sondern ein Gemisch, aus dem nur das Chlor-tris-[o-nitro-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) in verhältnismäßig guter Ausbeute isoliert werden kann (W. Pense, Dissertation Braunschweig 1922).

A. Blackhall und R. H. Thomson⁽⁵⁾ versuchen, aus 2-Chlor-benzochinon-(1,4) und Thioglycolsäure 2-Carboxymethylthio-hydrochinon darzustellen. Die Umsetzung in pyridinhaltigem Alkohol ergibt ein Gemisch. Beim Arbeiten in wäßriger Suspension bei Raumtemperatur mit einem äquimolaren Gemisch aus 2-Chlor-benzochinon-(1,4) und Thioglycolsäure erhalten die Autoren 2,3,5,6-Tetra-[carboxymethylthio]-hydrochinon. Die letztgenannte Verbindung isoliert auch M. Schubert⁽⁶⁾ bei der Umsetzung von 1 Mol Benzochinon-(1,4) mit 1 Mol Thioglycolsäure in wäßriger Suspension.

H. Fießelmann und A. Sens⁽⁷⁾ erhalten durch Anlagerung von Mercaptanen an α,β -ungesättigte Ketone Thioäther; z. B. bildet sich durch Anlagerung von Thiosalicylsäuremethylester an Benzalaceton mittels katalytischer Mengen Piperidin der S-[β -acetyl- α -phenyl-äthyl]-thio-salicylsäuremethylester:



H. Fießelmann, K. Schielmann und W. Hoffmann⁽⁸⁾⁽⁹⁾ setzen nun, ebenso wie O. Dimroth und Mitarbeiter⁽³⁾, das Benzochinon-(1,4) als α, β -ungesättigtes Keton ein, um durch Anlagerung von ω -Mercaptoacetophenon (Phenacylmercaptan) die entsprechenden Thioäther zu erhalten.

Die Umsetzung von 1 Mol Chloranil mit 2 Mol Thioglycolsäuremethylester und 2 Mol Pyridin in Methylenchlorid bei Raumtemperatur erbringt nicht das erwartete 2,5-Dichlor-3,6-bis-[carbomethoxymethylthio]-benzochinon-(1,4), sondern neben unverändertem Ausgangsmaterial das Tetrasubstitutionsprodukt⁽¹⁰⁾.

K. Fries und P. Ochwat⁽¹¹⁾ referieren über die Reaktion des 2,3-Dichlor-naphthochinons-(1,4) mit Mercaptanen. Sie berichten, daß es nicht möglich sei, ein Monosubstitutionsprodukt zu fassen. Der Austausch von Chlor gegen Mercaptidgruppen im Molverhältnis 1 : 1 führt neben unverändertem Ausgangsmaterial immer zum Disubstitutionsprodukt. Wir haben dies bestätigen können⁽¹⁰⁾.

In dieser vorliegenden Arbeit haben wir versucht, durch Anwendung der 1,4-Addition an Benzochinon-(1,4) und durch Substitution an chlorierten Benzochinonen-(1,4) zu chemisch reinen und isomerenfreien Produkten zu gelangen. Diese haben wir IR-spektroskopisch untersucht und mit den daraus gewonnenen Erkenntnissen die Struktur der von H. Fießelmann, K. Schielmann und W. Hoffmann⁽⁸⁾⁽⁹⁾ dargestellten Phenacylmercapto-benzochinone-(1,4) ermitteln können.

I. Monosubstituierte Benzochinone-(1,4).

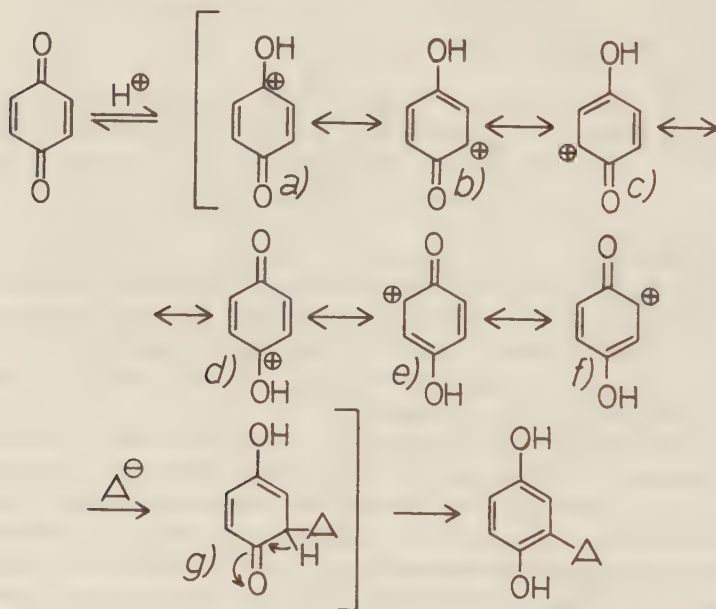
A) Anlagerung von Mercaptanen an Benzochinon-(1,4):

Reaktionsmechanismus: Die Reaktionen der Benzochinone-(1,4) entsprechen denen der α, β -ungesättigten Ketone, einschließlich der 1,4-Addition und nicht denen aromatischer Verbindungen. Die Reaktions-

fähigkeit ist gegenüber den offenkettigen α,β -ungesättigten Ketonen sogar noch erhöht.

So werden Reagenzien vom Typ HA, wie z. B. Halogenwasserstoffe, Mercaptane und primäre aromatische Amine ohne Gegenwart von Katalysatoren addiert.

Der Angriff erfolgt immer in der Art, daß zunächst der Carbonylsauerstoff protoniert wird und dann der nucleophile Angriff von $A^\ominus$ am Kohlenstoffatom C 3 erfolgt (immer vom protonierten Sauerstoff aus gezählt):



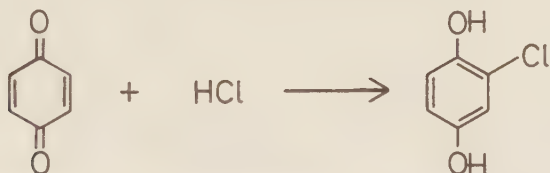
Die große Anzahl möglicher mesomerer Grenzzustände dürfte auch eine Erklärung für die Leichtigkeit der 1,4-Addition bieten.

Die anschließende Enolisierung des Zwischenproduktes g führt zu einem Hydrochinonderivat. Der Übergang in einen aromatischen Zustand kann ebenfalls als energetisch günstig für das Molekül angesehen werden.

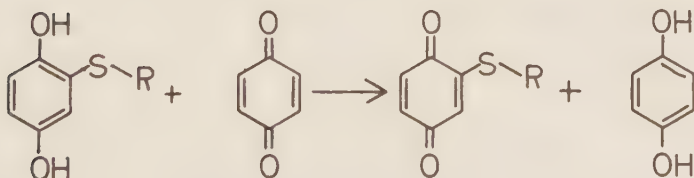
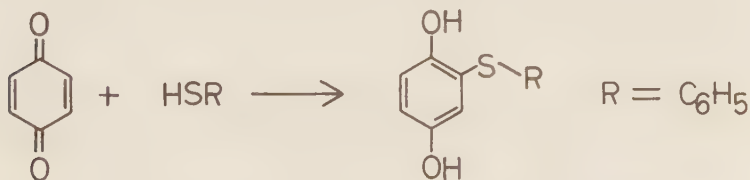
Der nucleophile Angriff am C 1 (Grenzform a und d) führt zu einem äußerst instabilen geminalen Hydrin, das sofort wieder HA abgespalten

und in das Ausgangsprodukt übergeht.

In wäßriger oder alkoholischer Lösung durchgeführte 1,4-Additionen sind mit einem Redoxgleichgewicht zwischen Ausgangs- und Reaktionsprodukt verbunden. Elektronenanziehende Gruppen, wie. z. B. auch Halogen, steigern das Oxidationsvermögen des substituierten Chinons und setzen daher dessen Potential hinauf. Dies bedeutet, daß die 1,4-Addition auf der Stufe des substituierten Hydrochinons stehenbleibt, z. B.:



Gruppen mit Elektronen-Donator-Eigenschaften vermindern im allgemeinen das Oxidationsvermögen des substituierten Chinons und setzen daher sein Potential herab. Man erhält daher bei der 1,4-Addition Hydrochinon und das substituierte Benzochinon-(1,4) als Endprodukte. Auf 1 Mol Addenden sind daher 2 Mol Benzochinon-(1,4) einzusetzen, um die Reaktion quantitativ zu Ende zu führen:



Nach dem gleichen Schema lassen sich weitere Mercaptanmoleküle anlagern und so bis zu vier Substituenten in das Benzochinon-(1,4) einführen.

Die Trennung der Reaktionsprodukte ist schwierig, man hat daher Thioäther dieser Struktur besser auf anderen Wegen dargestellt, z. B. ausgehend von einer aromatischen Halogenverbindung durch alkalische Kondensation mit einem Thiophenol (Ullmann-Reaktion).

Erst die Arbeiten von O. Dimroth, L. Kraft und K. Aichinger⁽³⁾ haben gezeigt, daß bei der Einwirkung von Thiophenol auf Benzochinon-(1,4) in Lösung stets Addition erfolgt, die Reaktion aber unübersichtlich wird, wenn man die Komponenten bei höherer Temperatur zusammenschmilzt. Durch die Wahl geeigneter Lösungsmittel sollte es gelingen, die Umsetzung auf der ersten oder zweiten Stufe festzuhalten.

Lösungsmittel und Temperatur beeinflussen in hohem Maße den Gang der Reaktion. So erhalten O. Dimroth und Mitarbeiter⁽³⁾ das Monoadditionsprodukt in 97%iger Ausbeute in Methanol bei -10° .

Dieses Verfahren haben wir zur Darstellung der von uns gewünschten Thioäther gewählt.

1) 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I)

Läßt man 1 Mol Thiophenol, gelöst in Methanol, auf eine Suspension von 2 Mol Benzochinon-(1,4) in Methanol bei -10° einwirken, so geht das Chinon unter Selbsterwärmung in Lösung und nach kurzer Zeit scheidet sich das 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) in Form orangefarbener Kristalle ab. Mitausgeschiedenes Chinhydron wird durch Zugabe von Wasser zersetzt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Rohprodukt schmilzt bei $112-113^{\circ}$; nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylcyclohexan ist die Verbindung völlig rein und schmilzt bei 114° . Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Benzinkohlenwasserstoffen in der Kälte schwer löslich.

2) 2-[4-Chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (II)

Verfährt man wie unter 1) angegeben und setzt als Mercaptan das 4-Chlor-thiophenol ein, so scheidet sich ebenfalls ein rotbrauner Körper aus der Lösung ab. Dieser Körper ist aber kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch aus 2-[4-Chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4), 2,5-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) und 2,6-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4). Versucht man das Gemisch durch Kristallisation zu trennen, so erhält man am Schluß immer reines 2,5-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4).

Die Isolierung des reinen Monosubstitutionsproduktes gelingt nur durch chromatographische Trennung mit Benzol an einer Kieselgelsäule. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methylcyclohexan bildet das 2-[4-Chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) rote Nadeln vom F. 105°. Die Ausbeute beträgt ca. 50 % d. Th.

Die Nebenprodukte sind durch dünnschichtchromatographischen Vergleich mit durch Substitution rein dargestellten 2,5- und 2,6-Disubstitutionsprodukten und Mischschmelzpunkt mit ihnen identifiziert worden.

3) 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4) (III)

Die Darstellung erfolgt wie unter 1) angegeben und führt mit 92%iger Ausbeute zum 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4). Nach dem Umkristallisieren aus Methanol oder Äthanol erhält man hellrote Kristalle vom F. 120°.

4) 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) (IV)

Entsprechend wird auch das 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) dargestellt. Bei der Addition des Phenacylmercaptans braucht die methanolische Suspension des Benzochinons-(1,4) nicht auf -10° gekühlt werden. Die Umsetzung wird bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Verbindung stellt nach dem Umkristallisieren aus Äthanol braunrote Kristalle vom F. 155°(Z.) dar. Ausbeute 95 % d. Th.

5) Analoge Umsetzungen von Benzochinon-(1,4) mit Thiosalicylsäure und Thiosalicylsäuremethylester.

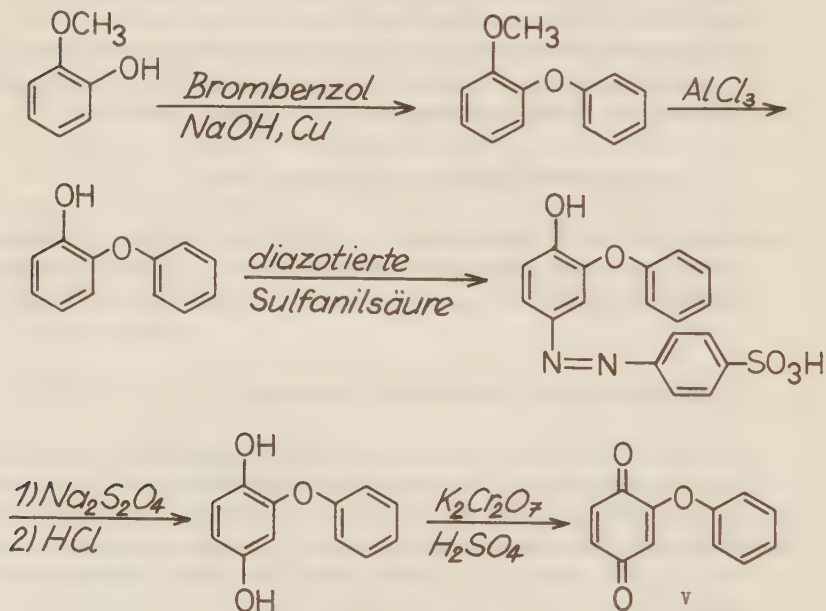
Diese haben kein greifbares Ergebnis gebracht. Auch die von H. T. Clarke und S. Smiles⁽¹²⁾ beschriebene Methode zur Darstellung des 2-Carboxyphenylmercapto-hydrochinons in Eisessig ist nicht reproduzierbar.

6) 2-Phenoxy-benzochinon-(1,4) (V)

Aufgrund der von H. Musso⁽¹³⁾ durchgeführten Untersuchungen über die Reaktionen von Benzochinon-(1,4) mit Phenol haben wir es unterlassen, 2-Phenoxy-benzochinon-(1,4) durch 1,4-Addition von Phenol an Benzo-

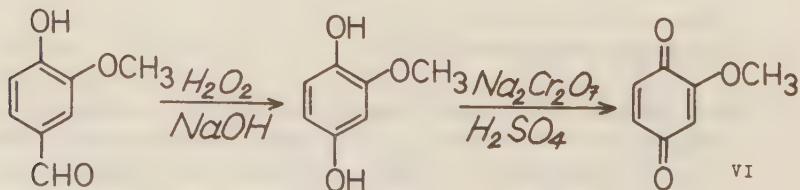
chinon-(1,4) darstellen zu wollen.

Das von uns für IR-spektroskopische Vergleichszwecke benötigte 2-Phenoxy-benzochinon-(1,4) haben wir nach der Methode von H. E. Ungnade und K. T. Zilch folgendermaßen dargestellt ⁽¹⁴⁾:



7) 2-Methoxy-benzochinon-(1,4) (VI)

Das ebenfalls für IR-spektroskopische Vergleichszwecke benötigte 2-Methoxy-benzochinon-(1,4) ist aus Vanillin über Methoxy-hydrochinon (H. D. Dakin ⁽¹⁵⁾) dargestellt worden (O. Dimroth, H. Ebner und K. Wehr ⁽¹⁶⁾).

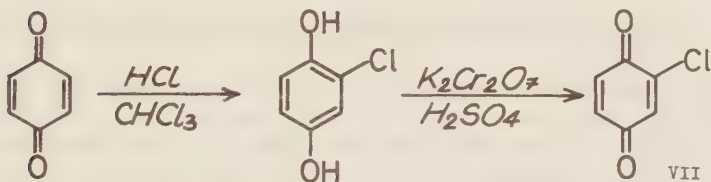


B) Versuche zur Darstellung monosubstituierter Benzochinone-(1,4) durch nucleophile Substitution an 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII):

Da das 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII) ebenso wie alle anderen Chlor-benzochinone-(1,4) praktisch eine Art vinyloges Säurechlorid darstellt, sollte das Chlor in der 2-Stellung sehr reaktiv und dementsprechend leicht gegen andere nucleophile Gruppen austauschbar sein. Daher haben wir versucht, monosubstituierte Benzochinone-(1,4) durch direkten nucleophilen Austausch darzustellen.

1) 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII)

Das für die folgenden Umsetzungen verwendete 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII) haben wir so dargestellt:



Das durch eine 1,4-Addition von Chlorwasserstoff an Benzochinon-(1,4) in trockenem Chloroform (alkoholfrei!) dargestellte 2-Chlor-hydrochinon⁽¹⁷⁾ wird nach der Methode von J. Conant und L. F. Fieser⁽¹⁸⁾ oxidiert.

2) Umsetzung von 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII) mit Natriumthio-phenolat.

Bei der Umsetzung von 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII) mit Natriumthio-phenolat im Molverhältnis 1 : 1 bei 5 - 10° in absolutem Methanol haben wir nicht das erwartete 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I), sondern 2,5-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII) isolieren können. Diesen Befund können wir uns nur folgendermaßen erklären: Das 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII) hat zwar in erster Stufe wie angenommen reagiert, aber dann hat sofort eine 1,4-Addition und anschließend Oxidation durch das anwesende 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII) stattgefunden, sodaß man das 2,5-Disubstitutionsprodukt erhält.

Unter diesen Bedingungen kann also eine zusätzliche 1,4-Addition nicht verhindert werden. Das entstandene 2,5-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII) ist durch dünnsschichtchromatographischen Vergleich und Mischschmelzpunkt mit einem durch Substitution gewonnenen Produkt identifiziert worden.

3) Umsetzung von 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII) mit 4-Chlor-natriumthiophenolat.

Setzt man als Thiolkomponente das 4-Chlor-natriumthiophenolat ein und verfährt wie oben geschildert, so erhält man ebenfalls als einziges in verhältnismäßig guter Ausbeute isolierbares Produkt 2,5-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XV).

Die Erklärung ist dieselbe wie bei der vorhergegangenen Umsetzung.

4) Umsetzung von 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII) mit Natriumphenolat.

Versucht man, 2-Phenoxy-benzochinon-(1,4) (V) durch Umsetzung von 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII) mit Natriumphenolat in absolutem Tetrahydrofuran im Molverhältnis 1 : 1 bei 0 - 5° darzustellen, so erhält man als Reaktionsprodukt eine braune, teerige Masse. In dieser ist das gewünschte 2-Phenoxy-benzochinon-(1,4) (V) auch nicht in Spuren enthalten, was ein dünnsschichtchromatographischer Vergleich mit einem authentischen Produkt zeigt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß aufgrund unserer Untersuchungen eine Darstellung monosubstituierter Phenoxy- und Mercapto-benzochinone-(1,4) durch direkte, einfache nucleophile Substitution am 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII) als wenig erfolgversprechend erscheint. Dagegen hat sich in der Reihe der 2-Mercapto-benzochinone-(1,4) die einfache 1,4-Addition bewährt, wenn auch im Falle des 2-[4-Chlor-phenylmercapto]-benzochinons-(1,4) (II) eine chromatographische Abtrennung von mitentstandenen 2,5- und 2,6-Disubstitutionsprodukten nötig ist.

Bei 2-Phenoxy-benzochinonen-(1,4) ist man weiterhin auf die klassischen Darstellungsmethoden aus Benzolderivaten angewiesen.

II. Disubstituierte Benzochinone-(1,4).

A) Nucleophile Substitution an Dichlor-benzochinonen durch Mercaptane und Phenole.

Es ist bekannt, daß sich halogenierte Benzochinon-(1,4)-Derivate durch die Reaktionsfreudigkeit und außerordentliche Beweglichkeit des Halogens auszeichnen, wie z. B. der 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester und sein Bromanalogon (A. Hantzsch und A. Zeckendorf⁽¹⁹⁾).

Aufgrund dieser Tatsache müßte es verhältnismäßig einfach sein, in den drei isomeren Dichlor-benzochinonen-(1,4) das Halogen gegen andere Gruppen im Zuge einer nucleophilen Verdrängungsreaktion auszu-tauschen.

1) Darstellung der Dichlor-benzochinone-(1,4):

a) 2,3-Dichlor-benzochinon-(1,4) (VIII)

Durch Benhandeln einer Suspension von Hydrochinon in Eisessig mit elementarem Chlor bei g e n a u 40° erhält man nach einer Vorschrift von J. Conant und L. F. Fieser⁽¹⁸⁾ das 2,3-Dichlor-hydrochinon, das anschließend nach der Methode von T. H. Clark⁽²⁰⁾ mit Braunstein in 2n Schwefelsäure zum 2,3-Dichlor-benzochinon-(1,4) oxidiert werden kann. Die Abtrennung des entstandenen Chinons erfolgt durch Wasserdampfdestillation.

Schneller, einfacher und mit besserer Ausbeute läßt sich das 2,3-Dichlor-benzochinon-(1,4) durch Oxidation seines Hydrochinons mit Natriumdichromat in verdünnter Schwefelsäure darstellen, wenn man analog einer Vorschrift zur Darstellung von Benzochinon-(1,4) aus Hydrochinon verfährt⁽²¹⁾.

Arbeitet man bei der Chlorierung von Hydrochinon in Eisessig bei Temperaturen über 40°, so erhält man 2,5-Dichlor-hydrochinon.

b) 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX)

Das 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) wird nach einer Vorschrift von B. F. Cain⁽²²⁾ hergestellt, indem man zunächst Hydrochinon in

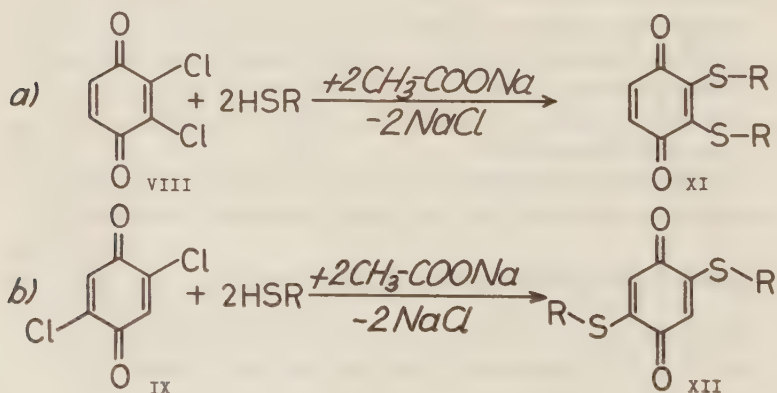
konzentrierter Salzsäure mit feingepulvertem Kaliumchlorat zum 2,5-Dichlor-hydrochinon chloriert. Anschließend oxidiert man mit Natriumdichromat in verdünnter Schwefelsäure zum 2,5-Dichlor-benzo-
chinon-(1,4).

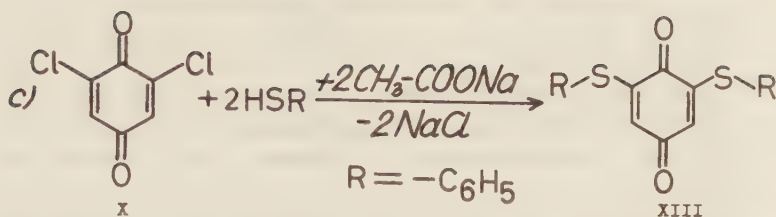
c) 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) (X)

Die beste Darstellungsmethode für diese Verbindung ist die Oxidation von 2,4,6-Trichlor-phenol mit Chromtrioxid in Eisessig nach K. Kehrmann und F. Tiesler⁽²³⁾.

2) Umsetzung der Dichlor-benzochinone-(1,4) mit Thiophenol:

Eine allgemeine Arbeitsmethode sei kurz, wie folgt, beschrieben: Man löst (suspendiert) 0,05 Mol des entsprechenden Dichlor-benzo-
chinons-(1,4) in absolutem Methanol und läßt bei Raumtemperatur eine Lösung von 0,1 Mol Thiophenol und 0,1 Mol wasserfreiem Natriumacetat in absolutem Methanol (am besten im langsamen Stickstoffstrom, um die Autoxidation des Thiophenols zu vermeiden) langsam unter Rühren zu-
tropfen. Die Lösung färbt sich sofort rot und nach Beendigung der schwach exothermen Reaktion erhält man das jeweilige Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) in Form eines kristallinen Niederschlags. Lediglich beim 2,3-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) ist es wegen dessen verhältnismäßig guter Löslichkeit in Methanol nötig, die Lösung einzuzengen.





Die Reaktion verläuft mit allen drei isomeren Dichlor-benzochinonen-(1,4) glatt.

Verbindung	Farbe	F.	Ausbeute
2,3-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XI)	dunkel=braun	170°	52 % d. Th.
2,5-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII)	orange=rot	254°	74 % d. Th.
2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XIII)	tiefrot	221°	61 % d. Th.

Tabelle 1

Es ist oft einfacher, anstelle des Gemisches aus Thiophenol und wasserfreiem Natriumacetat in Methanol eine Lösung von Natriumthiophenolat in Methanol einzusetzen. Sie wird durch Zugabe der entsprechenden Menge Thiophenol zu einer frisch bereiteten Natriummethylatlösung dargestellt.

Die Ausbeuten an Bis-[phenylmercapto]-benzochinonen-(1,4) sind die gleichen wie bei der Verwendung von Natriumacetat und Thiophenol.

3) Umsetzung der Dichlor-benzochinone-(1,4) mit 4-Chlor-thiophenol:

Verfährt man wie unter II, A 2 angegeben, so erhält man die drei isomeren Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinone-(1,4) ebenfalls in recht glatt verlaufender Reaktion.

Verbindung	Farbe	F.	Ausbeute
2,3-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XIV)	oliv= braun	154°	57 % d. Th.
2,5-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XV)	orange= rot	290°	78 % d. Th.
2,6-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XVI)	dunkel= rot	231°	65 % d. Th.

Tabelle 2

4) 2,5-Bis-[3-methoxy-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XVII)

Bei der Umsetzung von 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) mit 3-Methoxy-thiophenol⁽⁴³⁾ nach der Methode II, A 2 (Molverhältnis 1 : 2) erhält man das 2,5-Bis-[3-methoxy-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) in 76%iger Ausbeute. Die als roter Niederschlag ausfallende Verbindung bildet nach dem Umkristallisieren aus Anisol leuchtend rote Kristalle vom F. 209°.

Bei der Umsetzung von 3-Methoxy-thiophenol mit 2,6- und 2,3-Dichlor-benzochinon (X und VIII) nach der gleichen Methode tritt Verharzung ein.

Wir haben alle diese Verbindungen (XI - XVII) dünnschichtchromatographisch untersucht und dabei festgestellt, daß bei der Darstellung durch eine nucleophile Austauschreaktion keine isomeren disubstituierten Benzochinone-(1,4) als Nebenprodukte entstehen. Auch eine zusätzliche 1,4-Addition von Thiophenol, 4-Chlor-thiophenol oder 3-Methoxy-thiophenol an bereits gebildete Disubstitutionsprodukte zu höher substituierten Benzochinonen-(1,4) tritt unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht ein.

5) Versuche zur Substitution der Dichlor-benzochinone-(1,4) mit Benzylmercaptan:

Setzt man die Dichlor-benzochinone-(1,4) mit Benzylmercaptan und wasserfreiem Natriumacetat (Molverhältnis 1 : 2 : 2) in absolutem

Methanol bei Raumtemperatur miteinander um, so erhält man einen kristallinen, braunen Niederschlag in Ausbeuten bis zu 68 % d. Th. In keinem Fall erweist sich dieser als ein einheitliches Produkt. Nach den Ergebnissen der quantitativen Elementaranalyse und der IR-Spektren zu schließen erhält man aus dem 2,3-Dichlor-benzochinon-(1,4) (VIII) ein unreines Tetrasubstitutionsprodukt. Bei den aus 2,5- bzw. 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX, bzw. X) erhaltenen Substanzen handelt es sich wahrscheinlich um isomere Gemische aus den Bis-[benzylmercapto]-hydrochinonen und den Bis-[benzylmercapto]-benzochinonen-(1,4).

Auch der Versuch, eine Natriumbenzylmercaptid-Suspension (Darstellung: In Toluol fein granuliertes Natrium wird tropfenweise mit Benzylmercaptan versetzt und die Suspension unter Stickstoff langsam auf 80° erhitzt) in Toluol mit 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX), gelöst in Toluol, miteinander umzusetzen (Molverhältnis 2 : 1), erweist sich als ein Fehlschlag. Die Natriumbenzylmercaptid-Suspension färbt sich bei der Zugabe des 2,5-Dichlor-chinons-(1,4) über tiefgrün nach dunkelrot. Nach dem Auswaschen des bei der Reaktion entstandenen Kochsalzes und dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt eine geringe Substanzmenge. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äther und dann aus Methanol/Butylacetat erhält man hellrote Kristalle, die bei 200 - 224° schmelzen.

Die dünnschichtchromatographische Analyse zeigt jedoch, daß es sich hierbei keineswegs um ein einheitliches Produkt, sondern um ein Gemisch aus mindestens vier Substanzen handelt.

Ebenso führt die Umsetzung von 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) mit Benzylmercaptan und Pyridin (Molverhältnis 1 : 2 : 2) in Methylenchlorid bei Raumtemperatur zu keinem greifbaren Ergebnis.

Auch weitere Versuche ähnlicher Art mit Thiosalicylsäure, Thiosalicylsäuremethylester und Thioglycolsäuremethylester sind gescheitert.

6) Versuche zur Substitution der Dichlor-benzochinone-(1,4) mit Phenacylmercaptan (CO-Mercapto-acetophenon):

Alle Umsetzungen dieser Art sind ergebnislos verlaufen.

Analoge Versuche, wie sie im Kapitel II, A 2 beschrieben sind, führen nur zu teerigen, undefinierten Produkten.

Durch Wechseln der Reihenfolge der Reaktionspartner, sowie durch Variation der Umsetzungstemperatur von -40° bis $+40^{\circ}$ C erzielt man auch keinen Erfolg.

Weiter haben wir versucht, die Reaktion zu den gewünschten Bis-[phenacylmercapto]-benzochinonen-(1,4) in Methylenchlorid mit Pyridin als Base durchzuführen. Als Umsetzungsprodukt erhalten wir aus dem 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) eine verschwindend kleine Menge einer Substanz vom F. 177° , die nach Elementaranalyse und IR-Spektrum in etwa das 2,3,5,6-Tetra-[phenacylmercapto]-hydrochinon sein könnte.

Darauf haben wir versucht, die erwünschte Umsetzung zwischen 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) und Phenacylmercaptan in einer Pufferlösung vom $p_H = .8$ (Borat-Phosphat-Puffer⁽²⁴⁾) durchzuführen.

Dazu werden zu 0,5 l Pufferlösung 4,4 g (0,025 Mol) 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) in 150 ml Methylenchlorid und 7,6 g (0,05 Mol) Phenacylmercaptan in 20 ml Methylenchlorid nacheinander langsam zugegeben. Anschließend läßt man, ebenfalls unter Rühren, eine Lösung von 2,8 g (0,05 Mol) Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser zutropfen. Der p_H -Wert des Puffersystems wird durch schnelleres oder langsames Zutropfen der Kalilauge auf 8 - 9 gehalten. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei rotbraun. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt eine zähe, rotbraune Masse, aus der sich keine definierte Substanz gewinnen läßt.

Das Fehlschlagen dieser Versuche hat uns veranlaßt, auch das Verhalten des 2-Phenacylmercapto-benzochinons-(1,4) (IV), das durch einfache Addition von Phenacylmercaptan an Benzochinon-(1,4) hergestellt worden ist, gegenüber verschiedenen starken Basen zu untersuchen.

Das Ergebnis zeigt eine hohe Basenempfindlichkeit und ist in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

Übereinstimmend damit ist zu bemerken, daß das 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) bei der dünnschichtchromatographischen Untersuchung durch die aktiven Zentren des Sorptionsmittels Kieselgel zerstört wird.

Base	Verhalten von 2-Phenacylmercapto- benzochinon-(1,4) (IV)
2n NaOH	nach kurzer Zeit Schwarzfärbg. und Zersetzung
2n KOH	" " " " " "
Pyridin	" " " " " "
Triäthylamin	nach Stunden Zersetzung
2n Na-acetat	beständig, keine Zersetzung
2n K-acetat	" " "
2n NH ₄ -acetat	" " "
Puffer, p _H = 8	" " "

Tabelle 3

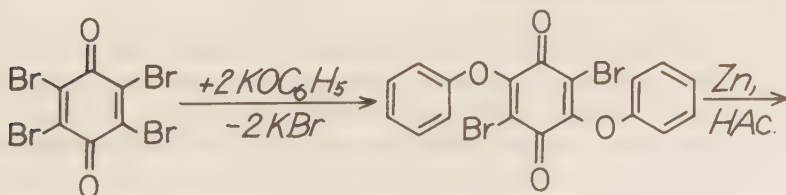
7) Umsetzung von Dichlor-benzochinonen-(1,4) mit Phenolen in
absolutem M e t h a n o l :

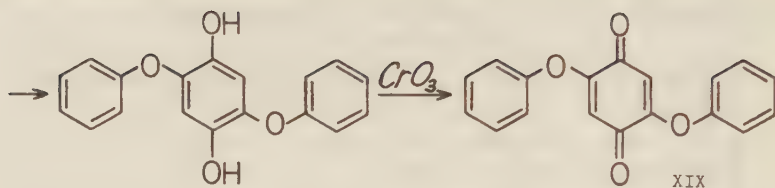
Da die nucleophile Substitution der Dichlor-benzochinone-(1,4), wie in Kapitel II, A 2 beschrieben, durch Thiophenole mit relativ guten Ausbeuten verlaufen ist, haben wir versucht, nach dieser Methode auch Bis-[phenoxy]-benzochinone-(1,4) darzustellen. Welche Ergebnisse wir dabei erzielt haben, schildern die folgenden Kapitel.

a) Darstellung von 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XIX) durch
andere Autoren.

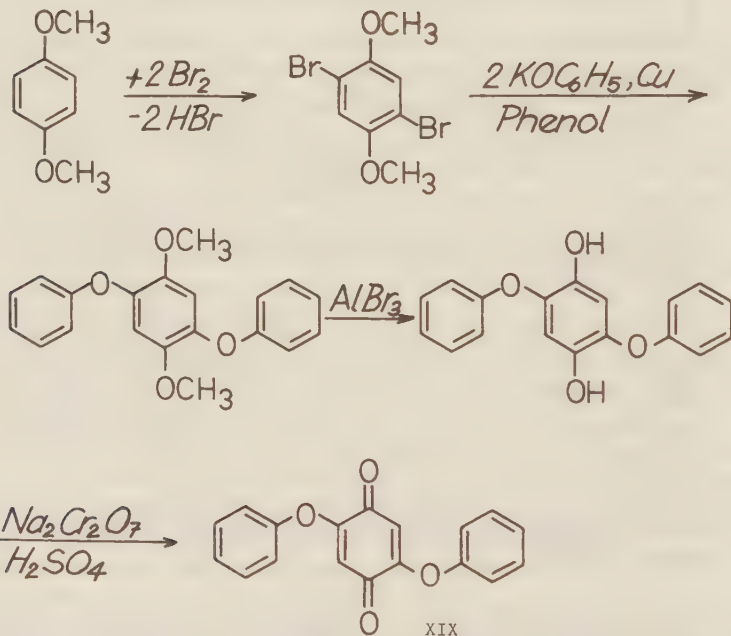
Diese Verbindung ist schon von M. Kohn und J. J. Sußmann⁽²⁵⁾ und von H. E. Ungnade und K. T. Zilch⁽²⁶⁾ auf folgenden Wegen dargestellt worden:

M. Kohn und J. J. Sußmann:





H. E. Ungnade und K. T. Zilch:



b) Umsetzung von 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) mit Natriumphenolat in abs. Methanol:

Setzt man 0,05 Mol (8,85 g) 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) mit 0,1 Mol (11,6 g, dargestellt aus einer frisch bereiteten Lösung von 0,1 Mol Natriummethylat in abs. Methanol und 0,1 Mol durch Destillation gereinigtem Phenol) Natriumphenolat in abs. Methanol miteinander bei Raumtemperatur um, so färbt sich die Lösung zunächst dunkelrot und nach Beendigung der schwach exothermen Reaktion fällt ein

dunkelgelber, in Methanol sehr schwer löslicher, kristalliner Niederschlag aus. Dieser schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Anisol bei $270-280^{\circ}$ unter teilweiser Zersetzung und sublimiert dabei ab.

Aufgrund der quantitativen Elementaranalyse, des IR-Spektrums und des Schmelzpunktes kann es sich hierbei nur um das 2,5-Bis-[methoxy]-benzochinon-(1,4) (XVIII) handeln.

Dieser Befund wird durch die folgenden Versuche weiter erhärtet.

c) Umsetzung von 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) mit 4-Nitro-natriumphenolat in abs. Methanol:

Um feststellen zu können, ob bei der unter II, A 7b durchgeführten Reaktion die Acidität des eingesetzten Phenols von Bedeutung ist, haben wir in einem gleichartigen Versuch das stark saure 4-Nitrophenol eingesetzt. Wiederum kann in fast quantitativer Ausbeute nur das 2,5-Bis-[methoxy]-benzochinon-(1,4) (XVIII) isoliert werden.

d) Umsetzung von 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) mit Natrium-methylat in abs. Methanol:

Setzt man 0,05 Mol (8,85 g) 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) mit 0,1 Mol (5,4 g) Natriummethylat in abs. Methanol bei Raumtemperatur ohne Zugabe eines Phenols um, so erhält man ebenfalls in guter Ausbeute die oben beschriebene Verbindung.

Damit ist erwiesen, daß die Acidität des eingesetzten Phenols bei den unter II, A 7b und II, A 7c beschriebenen Umsetzungen nur von sekundärer Bedeutung ist.

e) Nucleophiler Austausch am 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XIX):

Wenn unsere Annahme, daß bei diesem Reaktionstyp die Nucleophilie des angreifenden Teilchens von entscheidender Wichtigkeit ist, richtig ist, so muß es möglich sein, 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XIX) im Zuge einer nucleophilen Austauschreaktion in 2,5-Bis-[methoxy]-benzochinon-(1,4) (XVIII) umzuwandeln. Dies ist tatsächlich möglich, wie der folgende Versuch zeigt:

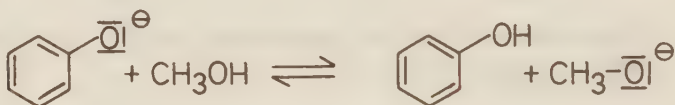
2,9 g (0,01 Mol) 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XIX) werden

in 50 ml abs. Methanol suspendiert. Dazu gibt man als Austausch-
katalysator 0,5 g feingepulvertes, trockenes Natriumphenolat und
rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur. Der nach dieser Zeit abgesaugte,
kristalline Niederschlag ist sehr reines 2,5-Bis-[methoxy]-benzo-
chinon-(1,4) (XVIII) und die Ausgangssubstanz ist völlig verschwunden.
Dies zeigt auch eine dünnschichtchromatographische Kontrollunter-
suchung.

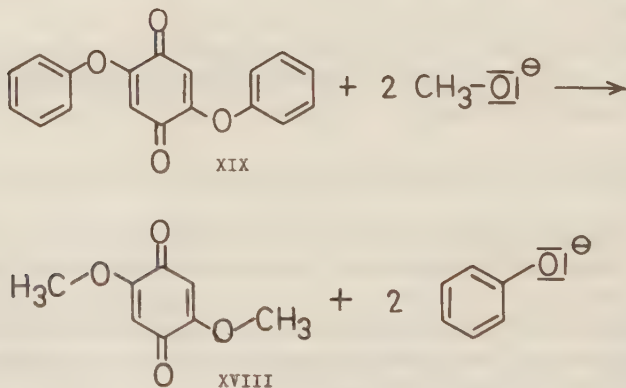
Wir stellen uns den Reaktionsablauf folgendermaßen vor:

Zunächst stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Natriumphenolat
und dem Methanol ein (Gleichung 1). Dann greift das sich im Gleich-
gewicht befindliche Methylat-Ion das 2,5-bis-[phenoxy]-benzochi-
non-(1,4) (XIX) nucleophil an (Gleichung 2) und wird dabei aus der
Reaktion entfernt. Dadurch wird neues Methylat nachgebildet. Die
Umsetzung findet ihren Abschluß, wenn alles eingesetzte 2,5-Bis-
[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XIX) verbraucht ist.

Gleichung 1



Gleichung 2



f) Austauschversuch am 2,5-Bis-[methoxy]-benzochinon-(1,4) (XIX)
mit Thiophenol:

Bei einem weiteren Versuch, in dem wir 2,5-Bis-[methoxy]-benzochinon-(1,4) (XVIII) durch Umsetzung mit der berechneten Menge Thiophenol und Natriumphenolat als Austauschkatalysator in 2,5-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII) umwandeln wollten, ist zwar die Ausgangssubstanz vollkommen verbraucht worden, jedoch kann kein 2,5-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII) nachgewiesen werden. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung zeigt jedenfalls das Entstehen mehrerer Substanzen, die wir nicht weiter identifiziert haben. Wahrscheinlich laufen als Nebenreaktionen noch 1,4-Additionen und Redox-Vorgänge ab.

g) 2,3- und 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) (VIII und X) als Reaktionspartner.

Ähnliche Umsetzungen mit 2,3- und 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) (VIII und X), wie sie unter II, A 7b beschrieben sind, führen nur zu harzigen, undefinierbaren Produkten.

8) Umsetzung von Dichlor-benzochinonen-(1,4) mit Phenol in absolutem Tetrahydrofuran:

a) Darstellung von 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XIX).

Erst die Wahl des Tetrahydrofurans als Lösungsmittel hat eine einfache Synthese des 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinons-(1,4) (XIX) ermöglicht. Wir haben deshalb Tetrahydrofuran als Lösungsmittel benutzt, weil sich darin sowohl Natriumphenolat und 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) gut lösen, als auch eine störende Konkurrenzreaktion wie bei der Verwendung von Methanol als Lösungsmittel nicht möglich sein kann. Bei der Umsetzung von 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) mit Natriumphenolat im Molverhältnis 1 : 2 in abs. Tetrahydrofuran fällt das 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XIX) nach Beendigung der schwach exothermen Reaktion in Form eines gelben, kristallinen Niederschlags aus. Ausbeute ca. 75 % d. Th.

Durch einmaliges Umkristallisieren aus Anisol erhält man die Verbindung völlig rein. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem in der Literatur angegebenen überein. Durch Elementaranalyse und IR-Spektrum ist die Konstitution des 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XIX) sicher gestellt.

b) Umsetzung von 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) (X) mit Natriumphenolat in abs. Tetrahydrofuran.

Die Umsetzung von 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) (X) mit Natriumphenolat im Molverhältnis 1 : 2 in abs. Tetrahydrofuran bringt dagegen ein völlig anderes Ergebnis. Verfährt man, wie unter Abschnitt II, A 8a angegeben, so erhält man zunächst eine dunkelrote Lösung. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein dunkelrotes, zähflüssiges Öl, aus dem sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig und Methylcyclohexan eine geringe Menge einer hellroten Verbindung isolieren läßt. Nach der Reinigung schmilzt sie bei 234-237° unter Zersetzung und ist, der quantitativen Elementaranalyse und dem IR-Spektrum nach zu urteilen, 2,3,5,6-Tetra-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XX). Die Substanz ist, wie eine dünnschichtchromatographische Untersuchung zeigt, völlig rein und durch keine Begleitsubstanzen verunreinigt. Um ganz sicher zu gehen, haben wir ein Massenspektrum anfertigen lassen. Dieses beweist eindeutig, daß es sich bei der hier isolierten Verbindung nur um das Tetrasubstitutionsprodukt handeln kann.

Das Molekulargewicht wird zu 476,49 berechnet, die gefundene Massenzahl ist 476 (477).

Wir können uns die Entstehung des 2,3,5,6-Tetra-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XX) nur so erklären: Nach dem nucleophilen Austausch geht das intermediär entstandene 2,6-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) zweimal nacheinander eine 1,4-Addition ein, die Hydrochinon-Zwischenstufen werden jeweils durch noch anwesendes 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) (X) oxidiert.

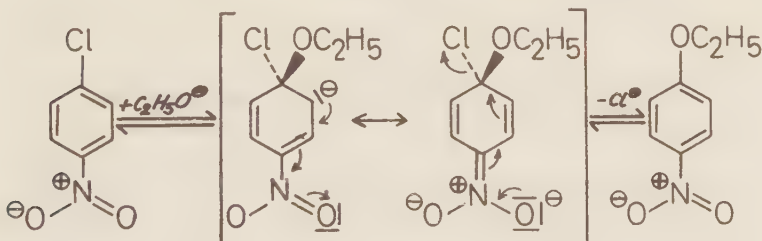
c) Umsetzung von 2,3-Dichlor-benzochinon-(1,4) (VIII) mit Natriumphenolat in abs. Tetrahydrofuran.

Wir haben die Umsetzung wie in den beiden vorangegangenen Kapiteln durchgeführt. Bei der Aufarbeitung erhält man nur ein zähes, braunes, nach Phenol riechendes Öl, das nicht weiter zu reinigen ist.

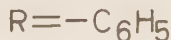
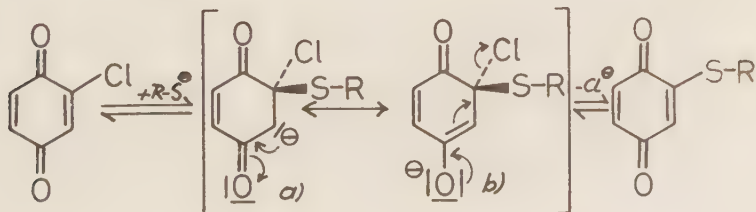
Alle Versuche, zu den gewünschten Bis-[phenoxy]-benzochinonen-(1,4) durch Umsetzung der drei isomeren Dichlor-benzochinone-(1,4) mit Phenol und Pyridin (Molverhältnis 1 : 2 : 2) in Methylenchlorid bei Raumtemperatur zu gelangen, sind erfolglos verlaufen.

9) Reaktionsmechanismus der nucleophilen Austauschreaktionen an den Dichlor-benzochinonen-(1,4):

Der Reaktionsablauf beim Halogenaustausch der Dichlor-benzochinone-(1,4) dürfte in etwa dem der nucleophilen aromatischen Substitution (S_N2) entsprechen, z. B. dem Austausch eines aktivierten Halogenatoms.



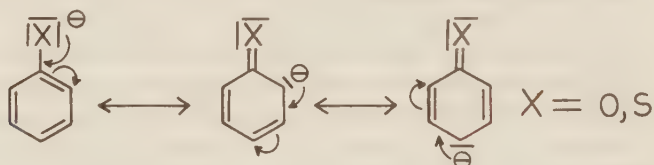
analog:



Die Reaktion verläuft demnach wahrscheinlich unter Bildung einer relativ langlebigen, durch Resonanz stabilisierten Zwischenstufe b. Dieses Zwischenprodukt b sollte die weniger basische der beiden Gruppen bevorzugt abspalten, in diesem Falle ein Chloridion. Was nun den nucleophilen Charakter der angreifenden Teilchen betrifft, kann folgendes gesagt werden:

Bei aliphatischen Alkoholen und Mercaptanen gibt es keine Faktoren, die das Alkoholat- und Mercaptid-Ion gegenüber dem undissoziierten Alkohol oder Mercaptan stabilisieren. Aus diesem Grund ist ihr saurer Charakter nicht besonders ausgeprägt.

Bei den Phenolat- und Thiophenolat-Ionen ist dagegen eine Stabilisierung durch Delokalisation der negativen Ladung durch Wechselwirkung mit den π -Orbitalen des aromatischen Kerns möglich:



Aus diesem Grund sind die Phenole und Thiophenole stärkere Säuren als die Alkohole und Mercaptane.

Beim Vergleich Phenol - Thiophenol und Alkohol - Mercaptan findet man eine Zunahme der Reaktivität der schwefelhaltigen Verbindungen. Durch die Vergrößerung des Atomradius beim Schwefel ist die Anziehungskraft auf die Außenelektronen geringer als beim Sauerstoff. Dies bedeutet eine leichtere Polarisierbarkeit und eine bessere Anpassungsfähigkeit an die jeweiligen Reaktionsbedingungen.

Außerdem nimmt die Solvatationsenergie mit zunehmendem Atomdurchmesser ab. Dies bedeutet, daß die das Ion umgebende Lösungsmittelhülle leichter zu entfernen ist, sodaß das Ion ein Kohlenstoffatom angreifen kann. Das Zusammenspiel dieser beiden Faktoren erklärt, warum die Thiophenole und Mercaptane den Phenolen und Alkoholen gegenüber weit stärkere nucleophile Agenzien sind, obwohl die kleineren Phenolat- und Alkoholat-Ionen wesentlich stärkere Basen sind als ihre Schwefelanaloga.

Man sieht hieraus, daß Nucleophilie und Basizität nicht Hand in Hand gehen müssen. Dies zeigen auch die von uns angeführten Beispiele. Am auffälligsten ist wohl die Verdrängung von Phenoxygruppen durch Methoxygruppen. Wir können uns diesen Sachverhalt nur so erklären, daß zumindest in diesem Falle das Methylat-Ion das nucleophilere Agens darstellt - vielleicht aufgrund eines Hyperkonjugationseinflusses und der dadurch erhöhten Elektronendichte am Sauerstoff⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nur in der Reihe der bis-[phenylmercapto]- und Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinone-(1,4), sowie beim 2,5-Bis-[methoxy]-, 2,5-Bis-[phenoxy]- und 2,5-Bis-[3-methoxy-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) die nucleophilen Austauschreaktionen mit befriedigenden Ergebnissen verlaufen sind.

Für das Scheitern der anderen Umsetzungen nehmen wir folgende Gründe an:

a) Oxidationsempfindlichkeit der Mercaptane.

Alle Dichlor-benzochinone-(1,4) sind mehr oder weniger starke Oxidationsmittel. Je leichter sich also die Mercaptane zu ihren entsprechenden Disulfiden oxidieren lassen, desto schlechtere Ausbeuten an disubstituierten Mercapto-benzochinonen-(1,4) sind zu erwarten. Besonders im Falle der Thiosalicylsäure und ihres Methylesters läuft diese unerwünschte Konkurrenzreaktion der nucleophilen Substitution vollkommen den Rang ab.

b) Basenempfindlichkeit der Chinone.

Je stärker die zu den Thiophenolen, Phenolen, Mercaptanen und Alkoholen konjugierten Basen oder die zur Halogenabspaltung verwendete Hilfsbase sind, desto leichter werden die Chinonkomponenten zerstört.

Für IR-spektroskopische Vergleichszwecke haben wir noch dargestellt:

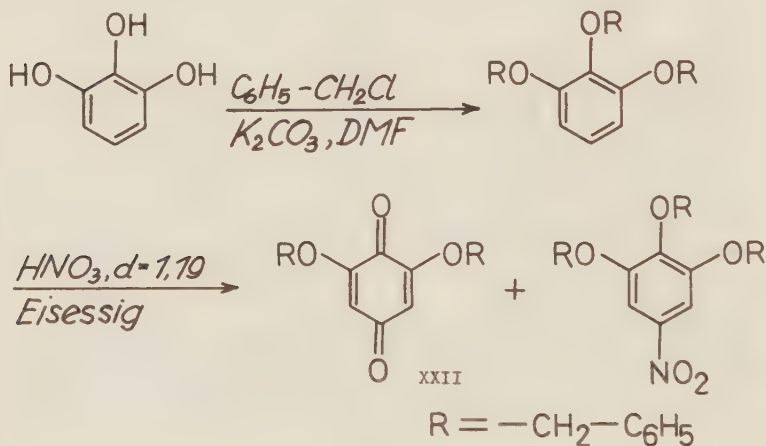
10) α , β -Bis-[phenylmercapto]-maleinsäureanhydrid (XXI)

Diese Verbindung erhält man durch Umsetzung von α , β -Dichlor-maleinsäureanhydrid mit Thiophenol und Pyridin (Molverhältnis 1 : 2 : 2) in Methylenchlorid bei 40°. Das α , β -Bis-[phenylmercapto]-maleinsäureanhydrid bildet gelbe Nadeln vom F. 78°. Ausbeute 95 % d. Th.

Obwohl auch hier eine $O=C(-S-C_6H_5)=C(-S-C_6H_5)-C=O$ - Gruppierung vorhanden ist, unterscheidet sich das IR-Spektrum dieser Verbindung ganz deutlich von denen der Benzochinon-(1,4).

11) 2,6-Bis-[benzyloxy]-benzochinon-(1,4) (XXII)

Die Darstellung erfolgt durch Oxidation des Pyrogallol-tribenzyläthers mit Salpetersäure der Dichte 1,19 in Eisessig⁽²⁹⁾. Der Pyrogallol-tribenzyläther kann nach der Methode von K. Nakazawa und T. Miyata⁽³⁰⁾ einfach aus Pyrogallol, Pottasche und Benzylchlorid durch einstündiges Erhitzen in Dimethylformamid dargestellt werden. Das 2,6-Bis-[benzyloxy]-benzochinon-(1,4) (XXII) bildet gelbe Nadeln vom F. 202° .



Als Nebenprodukt entsteht immer eine Nitroverbindung, wahrscheinlich 1,2,3-Tris-[benzyloxy]-5-nitro-benzol.

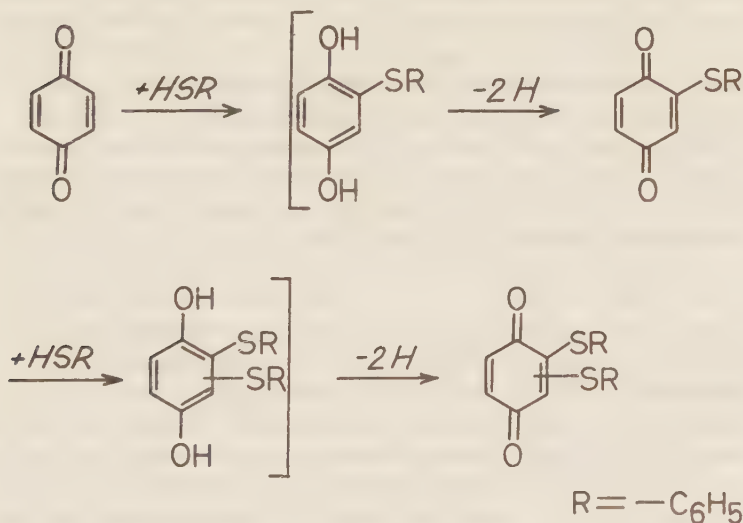
Leider versagt diese Oxidationsmethode bei der Anwendung auf den m-Oxyhydrochinon-tribenzyläther, den wir ebenfalls nach der Methode von K. Nakazawa und T. Miyata⁽³⁰⁾ dargestellt haben. Anstelle des 2,5-Bis-[benzyloxy]-benzochinons-(1,4) erhält man bei der Einwirkung von Salpetersäure der Dichte 1,19 in Eisessig einen Nitro-tribenzyl-

äther. Wahrscheinlich handelt es sich um 1,2,4-Tris-[benzyloxy]-5-nitro-benzol (XXIII).

B) Doppelte Addition von Mercaptanen an Benzochinon-(1,4).

Wie schon in Abschnitt I ausgeführt, addiert Benzochinon-(1,4) Mercaptane nach dem Mechanismus der 1,4-Addition.

Dabei können sich bis zu vier Mercaptidgruppen an das Chinonmolekül anlagern. Für uns ist die doppelte Addition von speziellem Interesse.



Das entstandene monosubstituierte Hydrochinon wird von überschüssigem Benzochinon-(1,4) zum entsprechenden monosubstituierten Chinon oxidiert, dieses geht erneut eine 1,4-Addition ein und das daraus entstandene disubstituierte Hydrochinon wird schließlich durch eine nochmalige Oxidation in das Endprodukt überführt.

Die Umsetzung wird dabei bei Raumtemperatur in Eisessig durchgeführt. Das Molverhältnis Benzochinon-(1,4) : Mercaptan beträgt 3 : 2.

Wir haben nun nach dieser von O. Dimroth und Mitarbeitern⁽³⁾ beschriebenen Methode 2,5- und 2,6-disubstituierte Benzochinone-(1,4) dargestellt und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gekommen:

1) Doppelte Addition von Thiophenol an Benzochinon-(1,4)

a) In 99-100 %igem Eisessig:

Nach den Angaben der obigen Autoren⁽³⁾ soll man durch Umsetzung von Benzochinon-(1,4) mit Thiophenol im Molverhältnis 3 : 2 in 99-100 %igem Eisessig bei Raumtemperatur reines 2,5-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII) erhalten. Dies ist nur bedingt richtig.

Durch einen dünnschichtchromatographischen Vergleich mit einem durch Substitution aus 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) gewonnenen Präparat zeigt sich eindeutig, daß man beim Arbeiten nach der Methode von O. Dimroth und Mitarbeitern⁽³⁾ ein Isomerengemisch aus 2,5- und 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII + XIII) erhält.

Nur durch mehrmaliges Umkristallisieren gelingt es, das in etwa zu 80 % vorliegende 2,5-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII) in reiner Form zu erhalten. Das auf diese Weise gereinigte Produkt zeigt keine Unterschiede mehr zu einem durch Substitution gewonnenen Präparat. Dies zeigen Mischschmelzpunkt, IR-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm. F. 254°.

b) In 60 %igem Eisessig:

Arbeitet man dagegen in 60 %igem Eisessig, wie von O. Dimroth und Mitarbeitern angegeben⁽³⁾, so soll das 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XIII) in reiner Form darstellbar sein.

Der Schmelzpunkt des auf diese Weise gewonnenen Produkts wird von ihnen mit 203° angegeben. Das von uns aus 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) (X) durch Substitution dargestellte Präparat schmilzt bei 221°.

Wiederum zeigt die vergleichende dünnschichtchromatographische Analyse, daß es sich in keinem Fall bei dem durch doppelte Addition gewonnenen Präparat um ein einheitliches Produkt handelt, sondern um ein Isomerengemisch aus 2,5- und 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII + XIII). Der Anteil am 2,6-Isomeren beträgt dabei ca. 50-60 %.

Es gelingt nicht, die beiden Isomeren durch Kristallisation voneinander zu trennen, auch nach dem Wechsel des Lösungsmittels zeigt das Gemisch denselben F. 203° und die gleiche quantitative Zusammensetzung. Dies zeigt auch ein IR-spektroskopischer Vergleich mit einem Gemisch aus 2,5- und 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII + XIII) im Molverhältnis 1 : 1 (Seite 62).

Sowohl beim Arbeiten in 99-100 %igem, als auch in 60 %igem Eisessig findet man in der Mutterlauge immer noch mehr oder minder große Mengen von 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I), was auch das Dünnschichtchromatogramm zeigt. Nie haben wir die Bildung eines 2,3-Isomeren beobachten können.

2) Addition von 4-Chlor-thiophenol an Benzochinon-(1,4)

Zu völlig analogen Ergebnissen wie unter II, B 1a und b kommt man beim Einsetzen von 4-Chlor-thiophenol als Mercaptokomponente. Der Vergleich mit den durch Substitution dargestellten Produkten (XV und XVI) zeigt dies eindeutig.

3) 2,5-Bis-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXX)

Wie H. Fießelmann und W. Hoffmann⁽⁹⁾ gezeigt haben, kann man das Molverhältnis Benzochinon : Mercaptan auf 1 : 1 abändern, wenn man das bei der Reaktion entstehende doppelt substituierte Hydrochinon mit der erforderlichen Menge konzentrierter Salpetersäure zum entsprechenden Chinon aufoxidiert.

Auf diese Weise haben wir das 2,5-Bis-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXX) dargestellt (Ausbeute 76 % d. Th.). Zur gleichen Verbindung vom F. 223-224° kommen Th. Posner und H. Lipski⁽³¹⁾ durch Umsetzung von Benzochinon-(1,4) mit Benzylmercaptan im Molverhältnis 1 : 2 in Ligroin und anschließender Oxidation des 2,5-Bis-[benzylmercapto]-hydrochinons mit Kaliumpermanganat.

4) Anlagerung von Phenacylmercaptan an Benzochinon-(1,4)

Die von H. Fießelmann und K. Schielmann⁽⁸⁾ nach der Methode von O. Dimroth und Mitarbeitern⁽³⁾ dargestellte Verbindung ist nicht das 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXI), sondern das 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) (IV). Die Reaktion bleibt also in diesem Falle auf der ersten Stufe stehen. Wir gehen im spektroskopischen Teil dieser Arbeit näher auf dieses Problem ein (Seite 40).

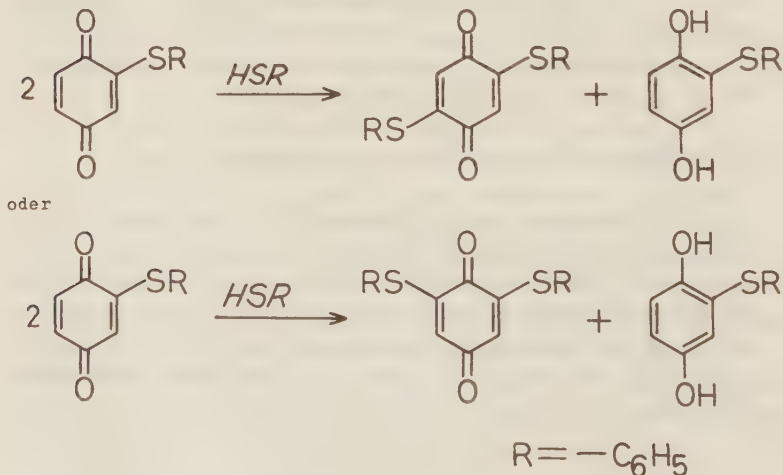
5) Thiosalicylsäure als Addend

Die Darstellung des 2,5-Bis-[2-carboxyl-phenylmercapto]-benzochinons-(1,4) nach W. Scharwin und A. Lukin⁽³²⁾ kann nicht befriedigend durchgeführt werden. Bei der Addition von Thiosalicylsäure an Benzochinon-(1,4) in Xylol erhält man nur eine geringe Menge eines tiefblauen Produkts, wahrscheinlich eines Chinhydrons, das sich durch Umkristallisieren nicht mehr weiter reinigen läßt.

6) Versuch zur Anlagerung von Thiophenol an 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX)

Ebenso kann die Darstellung des von W. Hoffmann⁽⁹⁾ beschriebenen 2,5-Dichlor-3,6-bis-[phenylmercapto]-benzochinons-(1,4) nicht reproduziert werden. Die Verbindung, die man durch Zugabe von Thiophenol zu einer Lösung von 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) in Eisessig erhalten soll, läßt sich auch durch Änderung der Reaktionsbedingungen, wie tagelanges Stehenlassen und Änderung der Konzentration oder Zugabe einer Komponente in großem Überschuß, nicht darstellen.

C) Stufenweise Addition von Mercaptanen an Benzochinon-(1,4).



Da die Addition der Mercaptogruppen stufenweise erfolgt, ist es möglich, an ein monosubstituiertes Benzochinon-(1,4), wie z. B. 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I), ein weiteres Mercaptanmolekül anzulagern.

1) Anlagerung von Thiophenol an 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I)

a) In 99-100 %igem Eisessig:

Wir haben auch die stufenweise Addition, wie sie von O. Dimroth, L. Kraft und K. Aichinger⁽³⁾ beschrieben wird, einer genaueren Untersuchung unterzogen.

Führt man die Addition von Thiophenol an 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I) (Molverhältnis 1 : 2) in 99-100 %igem Eisessig durch, so erhält man wie im Falle der doppelten Addition von Thiophenol an Benzochinon-(1,4) (Kapitel II, B 1a, Seite 28) ein Isomerenmisch, das zu etwa 80 % aus 2,5-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII) und zu etwa 20 % aus dem 2,6-Isomeren besteht (XIII). Durch mehrmaliges Umkristallisieren gelingt es, das 2,5-Isomere rein zu erhalten. Die fraktionierte Kristallisation führt man am besten in Eisessig und Methylcyclohexan durch.

b) in 60 %igem Eisessig:

Die Addition von Thiophenol an 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I) im Molverhältnis 1 : 2 führt in 60 %igem Eisessig zu dem schon bei der doppelten Addition von Thiophenol an Benzochinon-(1,4) (Kapitel II, B 1b, Seite 28) beschriebenen Gemisch aus ca. 50 - 60 % 2,6- und 40 - 50 % 2,5-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII + XIII) vom F. 203°, das auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht weiter gereinigt werden kann.

2) Anlagerung von Benzylmercaptan an 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4) (III) zu 2,5-Bis-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXX)

Die Addition von Benzylmercaptan an 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4) (III) in Methanol (Molverhältnis 1 : 2) ergibt die gleiche Verbindung wie bei der doppelten Anlagerung von Benzylmercaptan an Benzochinon-(1,4) in 99-100 %igem Eisessig (Kapitel II, B 3, Seite 29), nämlich 2,5-Bis-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXX). Ausbeute 73 % d. Th., F. 223°.

3) Anlagerung von Phenacylmercaptan an 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) (IV) zum 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXI)

Die Addition von Phenacylmercaptan an 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) (IV) im Molverhältnis 1 : 1 in absolutem Methanol führt zum 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-hydrochinon, das mit konzentrierter Salpetersäure oder mit nitrosen Gasen zum entsprechenden Chinon oxidiert wird.

W. Hoffmann⁽⁹⁾ beschreibt diese Verbindung als 2,6-Bis-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4). Sie kann jedoch, wie im spektroskopischen Teil dieser Arbeit gezeigt wird (Seite 48), eindeutig als das 2,5-Isomere klassifiziert werden.

Damit ist auch die Vermutung von W. Hoffmann widerlegt, daß bei stufenweiser Addition bevorzugt das 2,6-Disubstitutionsprodukt entstehen soll.

4) Gemischt substituierte Benzochinone-(1,4)

Anschließend haben wir versucht, die Monomercapto-benzochinone-(1,4) von Thiophenol, Benzylmercaptan und Phenacylmercaptan mit jeweils einem der beiden anderen Mercaptane zu gemischten Disubstitutionsprodukten umzusetzen.

Die Reaktion wird dabei in absolutem Methanol bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Molverhältnis von monosubstituiertem Benzochinon-(1,4) zum Mercaptan beträgt 2 : 1.

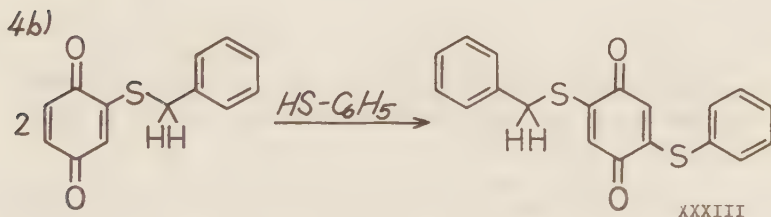
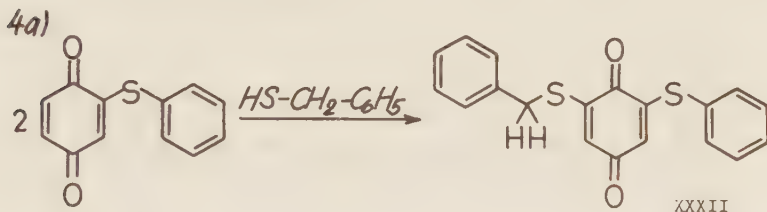
Das gemischt zweifach substituierte Benzochinon-(1,4) erhält man als kristallinen Niederschlag neben dem in der Mutterlauge gelöstem Hydrochinon des eingesetzten monosubstituierten Benzochinons-(1,4).

a) Anlagerung von Benzylmercaptan an 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I) zum 2-[Phenylmercapto]-6-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXII)

Verfährt man wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben, so erhält man das 2-[phenylmercapto]-6-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXII) vom F. 203° in Form roter Kristalle.

b) Anlagerung von Thiophenol an 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4) (III) zum 2-[Phenylmercapto]-5-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXIII)

Setzt man dagegen das 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4) (III) ein und lagert Thiophenol an, so bildet sich das isomere 2-[Phenylmercapto]-5-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXIII) vom F. 184° in Form roter Kristalle.



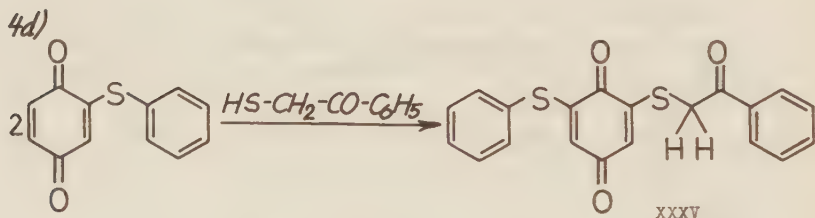
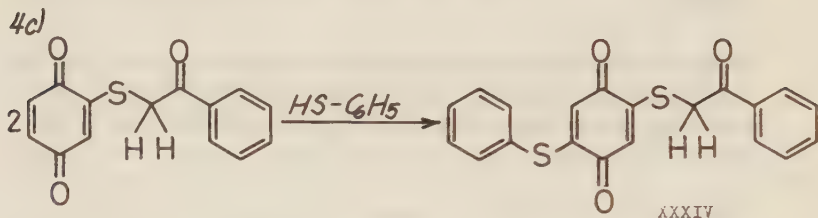
c) Anlagerung von Thiophenol an 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) (IV) zum 2-[Phenylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXIV)

Ähnlich verläuft die Reaktion zwischen dem 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) (IV) und Thiophenol, die das 2-[Phenylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXIV) liefert. Die Verbindung bildet rote Kristalle vom F. 176° .

d) Anlagerung von Phenacylmercaptan an 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) zum 2-[Phenylmercapto]-6-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXV)

Die Umsetzung von 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I) mit

Phenacylmercaptan ergibt wiederum das 2,6-Isomere (XXXV). Die Verbindung stellt rote Kristalle vom F. 183° dar.

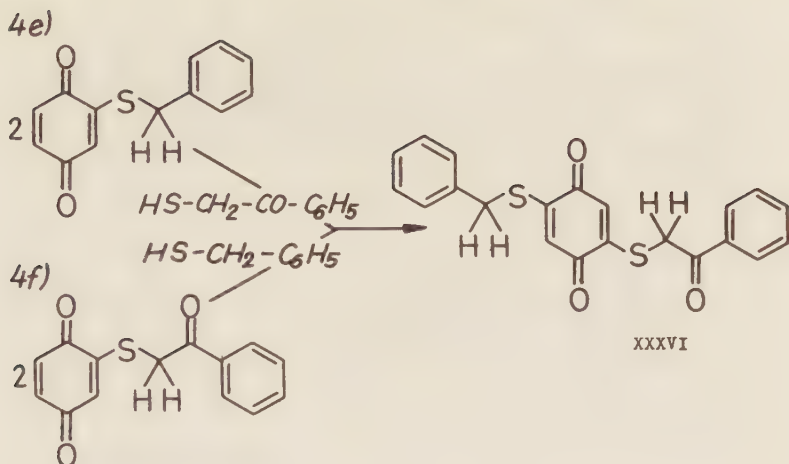


e) Anlagerung von Benzylmercaptan an 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) (IV) zum 2-[Benzylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXVI)

Bei der Umsetzung von 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) mit Benzylmercaptan erhält man das 2-[Benzylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXVI) vom F. 186°. Es bildet rote Kristalle.

f) Anlagerung von Phenacylmercaptan an 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4) (III) zum 2-[Benzylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXVI)

Setzt man 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4) (III) ein und addiert Phenacylmercaptan, so kommt man ebenfalls zum 2-[benzylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXVI) vom F. 186°.

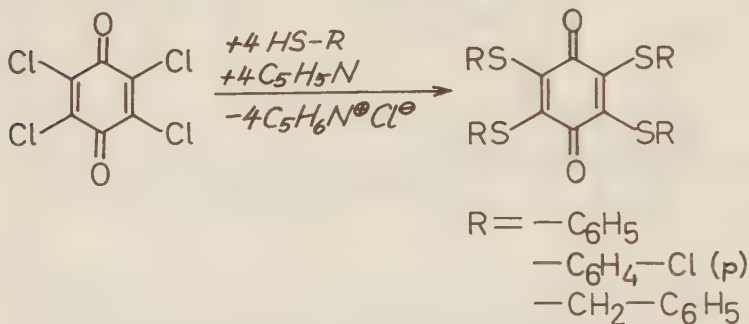


Alle aufgeführten Verbindungen, die durch Addition dargestellt worden sind, haben wir dünnschichtchromatographisch auf ihre Reinheit geprüft. Wir haben dabei festgestellt, daß es sich außer im Falle der 2,5- und 2,6-Bis-[phenylmercapto]- und [4-chlor-phenylmercapto]-benzochinone-(1,4) um einheitliche Substanzen handelt.

Auch die IR-spektroskopische Untersuchung, die wir zur Konstitutionsermittlung herangezogen haben, deutet nicht auf die Anwesenheit von Isomeren hin.

III. Tetrasubstituierte Benzochinone-(1,4).

Anschließend an die Disubstitutionsversuche ist es uns gelungen, im 2,3,5,6-Tetrachlor-benzochinon-(1,4) (Chloranil) (XXIV) sämtliche Chloratome gegen Mercaptidgruppen auszutauschen. Die Umsetzung verläuft glatt mit Pyridin als Base und in Methylencchlorid als Lösungsmittel.

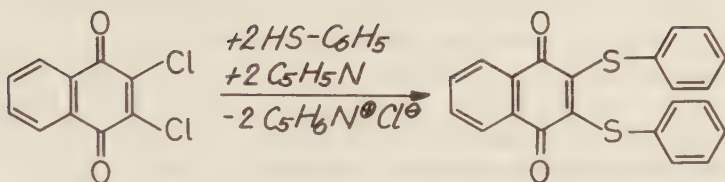


Als Mercaptane haben wir Thiophenol, 4-Chlor-thiophenol, Benzylmercaptan und Phenacylmercaptan eingesetzt.

Mit den drei erstgenannten erhält man jeweils schwarzbraune Kristalle des entsprechenden Tetrasubstitutionsproduktes.

Im Falle des Phenacylmercaptans versagt jedoch die Reaktion, die Gründe dürften dieselben sein wie beim Scheitern der Disubstitutionsversuche (Kapitel II, A 6, Seite 15 - 17).

Es ist nicht möglich, die Austauschreaktion auf einer bestimmten Zwischenstufe, etwa durch Änderung des Molverhältnisses, aufzuhalten; es gelingt nicht, z. B. etwa ein 2,5-Dichlor-3,6-bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) zu isolieren. Man erhält stets nur das Tetrasubstitutionsprodukt neben unverändertem Ausgangsmaterial (Chloranil). Auch bei der Verwendung von 2,3-Dichlor-naphthochinon-(1,4) (XXVIII) als Chinonkomponente kann kein 2-Chlor-3-[phenylmercapto]-naphthochinon-(1,4) isoliert werden. Stets erhält man das Disubstitutionsprodukt neben unverändertem 2,3-Dichlor-naphthochinon-(1,4) ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾.



Verbindung	Farbe	M.	Ausbeute
2,3,5,6-Tetra- [phenylmercapto]-benzo- chinon-(1,4) (XXV)	schwarz= braun	169°	53 % d. Th.
2,3,5,6-Tetra- [4-chlor-phenylmercapto]- benzochinon-(1,4) (XXVI)	schwarz= braun	228- 230°	57 % d. Th.
2,3,5,6-Tetra- [benzylmercapto]- benzochinon-(1,4) (XXVII)	schwarz= braun	132°	47 % d. Th.
2,3-Bis-[phenylmercapto]- naphthochinon-(1,4) (XXIX)	leuchtend rot	149°	95 % d. Th.
2,3,5,6-Tetra-[phenoxy]- benzochinon-(1,4) (XX)	hellrot	237° (Z.)	+))

Tabelle 4

+) Siehe Kapitel II, A 8b, Seite 22

IV. Strukturaufklärung durch IR-spektroskopische Untersuchungen.

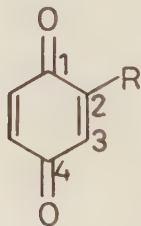
H. Fiebelmann und W. Hoffmann⁽⁹⁾ haben schon versucht, die Struktur des von ihnen dargestellten Bis-[phenacylmercapto]-benzochinons-(1,4) durch IR-spektroskopische Untersuchungen des daraus gewonnenen Hydrochinons zu ermitteln. Dieses Verfahren hat sich jedoch nicht bewährt, da die OH-Absorptionsbanden der phenolischen Hydroxylgruppen, bzw. der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen mit der Carbonylgruppe des Mercaptophenacylrestes keine charakteristischen Unterschiede zwischen verschiedenen substituierten Hydrochinonen erkennen lassen und andere zur genauen Strukturaufklärung heranziehbaren Absorptionsbanden fehlen.

Es ist auf diese Weise nicht möglich, genaue Aussagen über Anzahl und Anordnung der Substituenten im ursprünglichen substituierten Benzochinon-(1,4) zu machen.

Aus diesem Grund haben wir die substituierten Benzochinone-(1,4) selbst IR-spektroskopisch untersucht.

Wesentlich sind hierbei die Lage der Carbonylabsorptionsbanden und die Lage der chinoiden C=C-Doppelbindungen, die charakteristisch von der Stellung und Anzahl der Substituenten abhängen.

A) IR-spektroskopischer Vergleich der dargestellten, monosubstituierten Benzochinone-(1,4):



- | | |
|--|-------|
| R = -S-C ₆ H ₅ | (I) |
| -S-C ₆ H ₄ -Cl (p) | (II) |
| -S-CH ₂ -C ₆ H ₅ | (III) |
| -S-CH ₂ -CO-C ₆ H ₅ | (IV) |
| -O-C ₆ H ₅ | (V) |
| -O-CH ₃ | (VI) |

Bei den aufgeführten monosubstituierten Benzochinonen-(1,4) ist theoretisch eine Aufspaltung der chinoiden Carbonylbande und der chinoiden C=C-Doppelbindungsbande in je zwei Banden zu erwarten. Dabei kann die C=O-Schwingung mit höherer Wellenzahl der Carbonylgruppe am C 1 und die C=O-Schwingung mit niedrigerer Wellenzahl der

Carbonylgruppe dem zum Substituenten konjugierten C 4 zugeordnet werden. Die Schwingung der nicht substituierten chinoiden C=C-Doppelbindung sollte bei höherer Wellenzahl erscheinen als die der substituierten. Das ist bei den von uns untersuchten Chinonen der Fall.

Weiterhin ist zu erwarten, daß beim 2-Phenoxy- und 2-Methoxy-benzochinon-(1,4) aufgrund des negativen induktiven Effekts des Äthersauerstoffes die Absorptionsbanden der Carbonylgruppen und der substituierten C=C-Doppelbindungen nach höheren Wellenzahlen hin verschoben sind. Dies trifft zu.

Zur Zuordnung der unsubstituierten chinoiden C=C-Doppelbindung: Normalerweise sind im Bereich von 1600 K starke Aromatenabsorptionsbanden zu erwarten. Ein Vergleich der von uns dargestellten, einfach schwefelsubstituierten Benzochinone-(1,4) mit den entsprechenden Di- und Tetrasubstitutionsprodukten, sowie mit Diphenyl-disulfid zeigt jedoch, daß die Aromatenbanden wesentlich tiefer liegen (Tabelle

Aufgrund dieses Befundes, sowie durch systematischen Vergleich mit S-Benzyl-, S-Phenacyl-, sowie S-p-Chlor-phenyl-substituierten Benzochinonen-(1,4) (Kapitel IV, F) kann die Absorptionsbande im Bereich von 1610 K der unsubstituierten, chinoiden C=C-Doppelbindung zugeordnet werden. Dafür spricht auch die Anwesenheit dieser Absorptionsbande beim 2-Methoxy-benzochinon-(1,4) (VI).

Beim unsubstituierten Benzochinon-(1,4) erscheint die chinoide C=C-Doppelbindungsbande bei 1597 K mit starker Intensität.

Tabelle 5

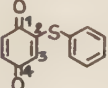
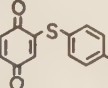
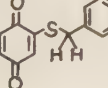
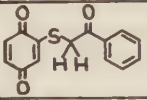
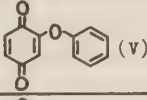
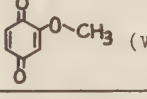
Verbindung	F.	$\nu_{C=O}$ in 1-Stellg.	$\nu_{C=O}$ in 4-Stellg.	$\nu_{C=C}$ un- subst.	$\nu_{C=C}$ subst.
 (I)	114°	1662	1635	1608	1545
 (II)	105°	1661	1639	1609	1559
 (III)	120°	1660	1640	1609	1550

Tabelle 5, Fortsetzung

 (IV)	155°	1675	1645	1612	1552
 (V)	65°	1678	1650	1622	1583
 (VI)	143°	1678	1643	1620	1593

Lage der Banden in K (cm^{-1})

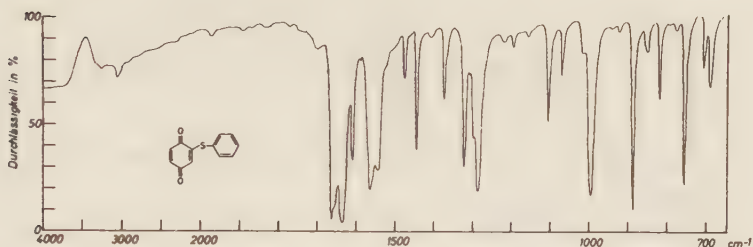
Die Lage und Zuordnung weiterer Banden sind in Tabelle 6 angegeben.

Durch einen Vergleich der IR-Spektren der von K. Schielmann⁽⁸⁾ dargestellten Verbindungen, nämlich des 2-Phenacylmercapto-benzochinons-(1,4) (IV) und des als 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) beschriebenen Produktes, haben wir deren völlige Identität festgestellt.

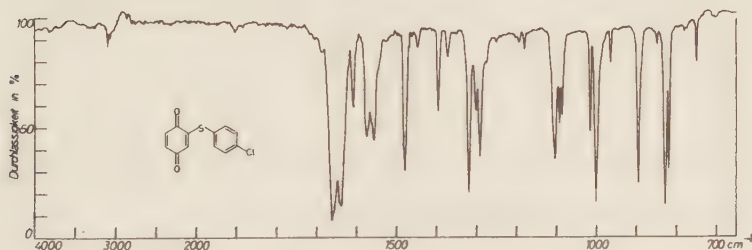
Da sich die C,H-Werte der Elementaranalyse des Mono- und Disubstitutionsproduktes auch theoretisch kaum voneinander unterscheiden und keine zur Klärung heranziehbare S-Elementaranalyse vorgelegen hat (beide Verbindungen unterscheiden sich in ihren Schwefelwerten um 3,3 %), ist die Identität beider Substanzen nicht erkannt worden. Unsere Schwefelanalyse des sogenannten 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-benzochinons-(1,4) spricht eindeutig für das Monosubstitutionsprodukt (S: ber. 12,43; gef. 12,64). Das Molekulargewicht des durch Reduktion mit Natriumdithionitlösung gewonnenen Hydrochinons wird zu 275 ME gefunden, theoretisch erforderlich für 2-Phenacylmercapto-hydrochinon sind 260 ME (das Hydrochinon des substituierten Chinons ist nur wegen der viel besseren Löslichkeit des ersteren in organischen Lösungsmitteln zur Molekulargewichtsbestimmung herangezogen worden). Damit ist eindeutig bewiesen, daß es sich in beiden Fällen nur um das Monosubstitutionsprodukt handeln kann.

Die Deutung des IR-Spektrums des 2-Phenacylmercapto-benzochinons-(1,4) (IV) bereitet insofern Schwierigkeiten, als nur 2 Carbonylabsorptionsbanden anstelle der theoretisch geforderten drei vorhanden sind. Da aber die Struktur der Verbindung sonst eindeutig geklärt ist, liegt

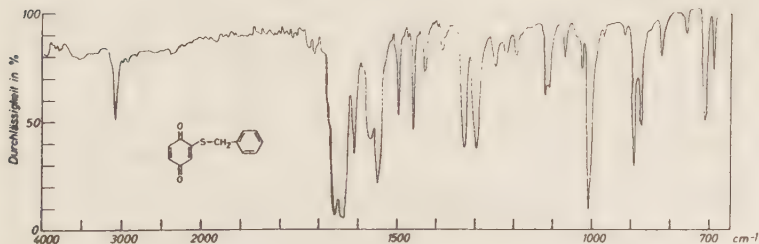
die Vermutung nahe, daß in der Bande bei 1675 K sowohl die chinoide C=O-Bande des C 1, als auch die C=O-Bande des Phenacylrestes enthalten sein muß und nur das Auflösungsvermögen des zur Untersuchung verwendeten IR-Spektrographen dafür zu gering ist.



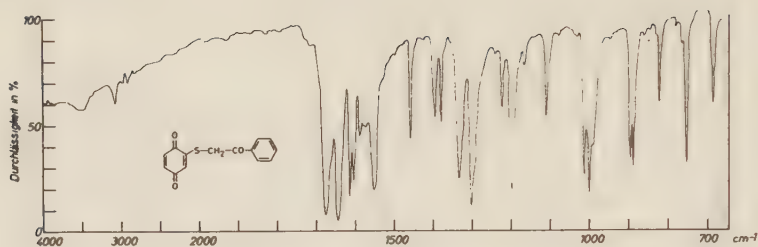
IR-Spektrum des 2-Phenylmercapto-benzochinons-(1,4) (I)



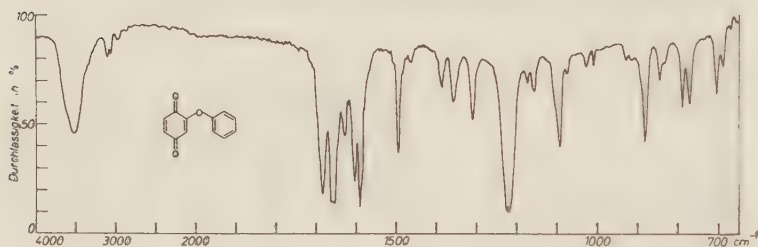
IR-Spektrum des 2- 4-Chlor-phenylmercapto -benzochinons-(1,4) (II)



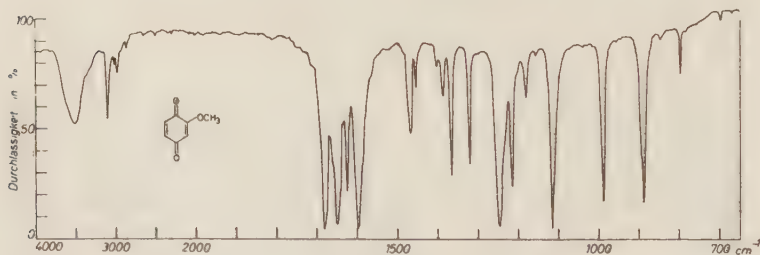
IR-Spektrum des 2-Benzylmercapto-benzochinons-(1,4)



IR-Spektrum des 2-Phenacylmercapto-benzochinons-(1,4) (IV)



IR-Spektrum des 2-Phenoxy-benzochinons-(1,4) (V)



IR-Spektrum des 2-Methoxy-benzochinons-(1,4) (VI)

Tabelle 6

Lage der Banden in K (cm^{-1})

I	II	III	Zuordnung
3080	3125, 3100	3130, 3080, 2990, 2930, 2830	$\nu_{\text{C-H}}$ aromat. und aliphat.
1662	1661	1660	$\nu_{\text{C=O}}$ in 1-Stellung
1635	1639	1640	$\nu_{\text{C=O}}$ in 4-Stellung
1608	1609	1609	$\nu_{\text{C=C}}$ -chinoid ohne Substituenten
1545	1559	1550	$\nu_{\text{C=C}}$ -chinoid mit Substituentem
1565, 1476, 1444	1578, 1480, 1449, 1397	1568, 1496, 1458	aromat.
—	—	1430, 1382	CH_2 -Deformation
1374	1397, 1373		+
1322, 1300, 1288	1319, 1302, 1290	1327, 1296	+
			+
1220, 1195, 1157	1195, 1181	1248, 1220, 1196	+
			+
1105	1104	1120, 1110	+
1070, 995	1091, 1085, 1014, 998	1070, 1027, 1009	+
			+
920	962	970, 917	+
888	893	891, 874	C-H-wag. von Was- serstoff an Chinon
-			
850, 820	847	823	+
757, 708	826, 817, 747	760, 710, 689	C-H-Def. von aromat. Wasserstoff

+) nicht zugeordnet

I = 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4)

II = 2-[4-Chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)

III = 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4)

Tabelle 6, Fortsetzung

Lage der Banden in K (cm^{-1})

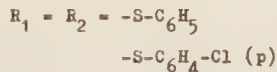
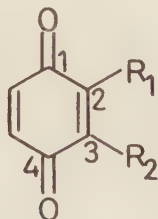
IV	V	VI	Zuordnung
3075, 2980, 2925	3080, 3040, 2955, 2930	3080, 3010, 2960, 2850	$\nu_{\text{C-H}}$ aromat. und aliphatic.
1675	—	—	$\nu_{\text{C=O}}$ -Phenacyl
1675	1678	1678	$\nu_{\text{C=O}}$ in 1-Stellung
1645	1650	1643	$\nu_{\text{C=O}}$ in 4-Stellung
1612	1622	1620	$\nu_{\text{C=C}}$ -chinoid ohne Substituenten
1552	1583	1593	$\nu_{\text{C=C}}$ -chinoid mit Substituenten
1600, 1585, 1455	1598, 1488 1453	—	aromat.
1395, 1380	—	—	CH_2 -Def. (Phenacyl)
—	—	1462	asymm. CH_3 -Def.
—	—	1448	C-H-Def. an $-\text{C}=\text{C}-$
—	—	1384, 1361	symm. CH_3 -Def.
1333, 1302	1378, 1350, 1302	1316	+
—	1212	1241	+
1222, 1198	—	1210	C-O-C-Valenzschw.
1167, 1110	1167, 1151	1176	CH_2 -wag.
—	1087	1113	+
1011, 999 988	1068, 1021, 1002	985	C-O-C-Valenzschw.
893, 885	875	885	+
819, 780	841, 784	794	C-H-wag. von Wasserstoff an Chinon
750, 685	766, 700, 684	—	+
			C-H-Def. von aromat. Wasserstoff

+) nicht zugeordnet IV = 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4)

V = 2-Phenoxy-benzochinon-(1,4)

VI = 2-Methoxy-benzochinon-(1,4)

B) IR-spektroskopischer Vergleich der dargestellten 2,3-disubstituierten Benzochinone-(1,4):

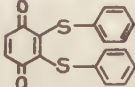
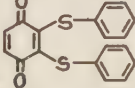
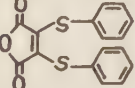


Bei den 2,3-disubstituierten Benzochinonen-(1,4) ist nur eine C=O-Absorptionsbande zu erwarten, da die beiden chinoiden Ketogruppen gleichwertig sind und jeweils in Konjugation zu einem Substituenten stehen.

Die C=C-Doppelbindungsbande sollte in zwei Absorptionsbanden aufgespalten sein. Die Bande mit höherer Frequenz (Wellenzahl) sollte dabei der unsubstituierten C=C-Doppelbindung entsprechen, die mit niedrigerer Frequenz der zweifach substituierten. Dies trifft zu.

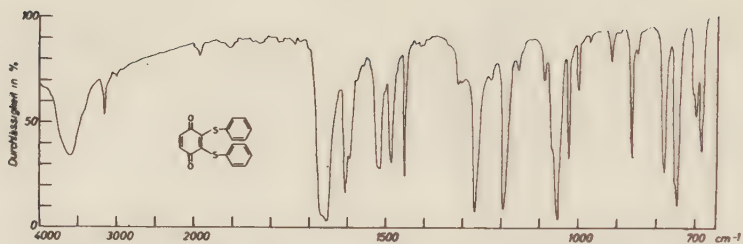
Für Vergleichszwecke haben wir auch das IR-Spektrum des α, β -Bis-[phenylmercapto]-maleinsäureanhydrids (XXI) herangezogen.

Tabelle 7

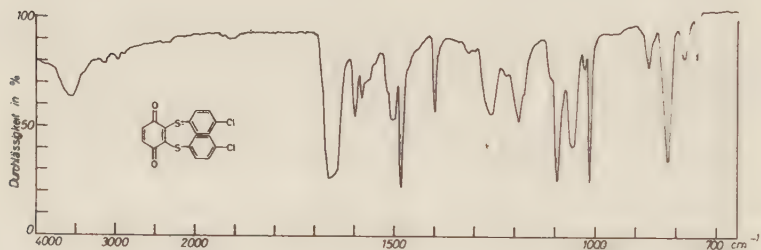
Verbindung	F.	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$ unsubst.	$\nu_{C=C}$ subst.
 (XI)	170°	1640	1591	1502
 (XIV)	153-5°	1640	1591	1495
 (XXI)	78°	1832, 1812, 1756, 1736		1518

Lage der Banden in K (cm^{-1})

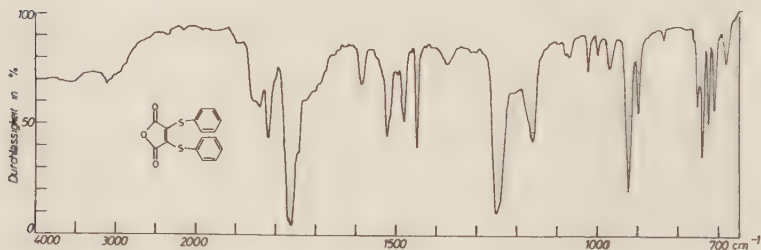
Die Lage und Zuordnung weiterer Banden sind in Tabelle 8 angegeben.



IR-Spektrum des 2,3-Bis-[phenylmercapto]-benzochinons-(1,4) (XI)



IR-Spektrum des 2,3-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinons-(1,4) (XIV)



IR-Spektrum des α,β -Bis-[phenylmercapto]-maleinsäureanhydrids (XXI)

Tabelle 8

Lage der Banden in K (cm^{-1})

XI	XIV	XXI	Zuordnung
3085 2940	3100 2930	3075	ν C-H aromat. und aliphat.
—	—	1832, 1812, 1756, 1736	ν C=O Anhydrid
1640	1640	—	ν C=O-chinoid
1591 1502	1591 1495		ν C=C-chinoid ohne Substituenten ν C=C-chinoid mit Substituenten
—	—	1518	ν C=C Anhydrid
1584, 1477, 1441	1574, 1476, 1395	1580, 1475, 1444	aromat.
1309	1310	1368	+
—	—	1248, 1158	C-O-C-Valenzschw.
1050, 1020 999, 970, 917	1090, 1034, 1010	 997, 966, 920	+ + + +
862	866	—	C-H-wag. von Was= serstoff an Chinon
849	—	898, 836	+
780, 755, 748, 708, 700, 687	818, 778, 747	752, 740, 727, 711 682	C-H-Def. für aromat. Wasserstoff

+) nicht zugeordnet

XI = 2,3-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)

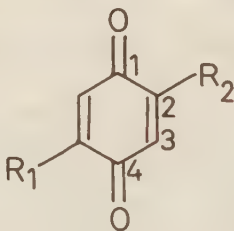
XIV = 2,3-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)

XXI = α , β -Bis-[phenylmercapto]-maleinsäureanhydrid

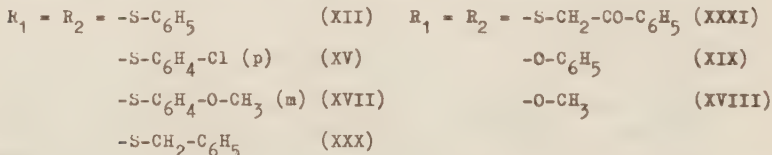
C) IR-spektroskopischer Vergleich der dargestellten 2,5-disubstituierten Benzochinone-(1,4):

Wie theoretisch zu erwarten ist, zeigen die IR-Spektren der von uns untersuchten 2,5-disubstituierten Benzochinone-(1,4) nur eine chinonide C=O-Absorptionsbande, deren Lage mit der der 2,3-disubstituierten Benzochinone-(1,4) übereinstimmt.

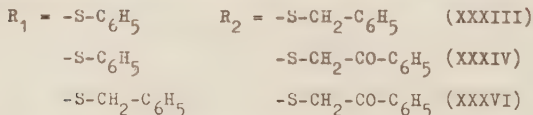
Weiterhin ist nur eine Absorptionsbande für die chinonide C=C-Doppelbindung vorhanden, wie es zu erwarten ist. Sie stimmt in ihrer Lage mit der Absorptionsbande der substituierten, chinoiden C=C-Doppelbindung der monosubstituierten Benzochinone-(1,4) überein.



1) Gruppe 1, Benzochinone-(1,4) mit zwei gleichen Substituenten:



2) Gruppe 2, Benzochinone-(1,4) mit zwei verschiedenen Substituenten:



Zur Konstitution des 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-benzochinons-(1,4) (XXXI):

Durch Vergleich mit den übrigen 2,5-disubstituierten Benzochinonen-(1,4) zeigt sich durch die Möglichkeit der eindeutigen Zuordnung der chinoniden C=O- und C=C-Absorptionsbanden, daß es sich hierbei nur um das 2,5-Isomere handeln kann. So entspricht die Bande bei 1685 K dem C=O des Phenacylrestes, die bei 1556 K der chinoiden C=C-Gruppe.

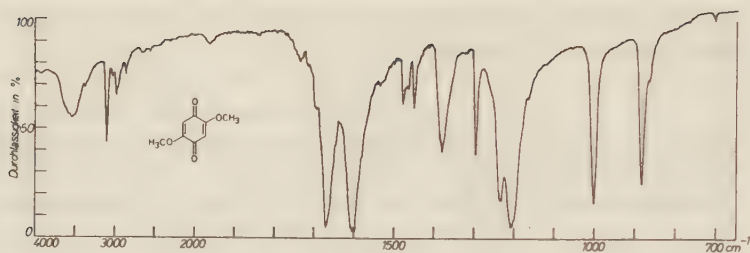
Bei einem 2,6-disubstituierten Benzochinon-(1,4) müßte eine Aufspaltung der chinoiden C=O-Bande vorhanden sein (Kapitel IV, D; Seite 57). Dies ist nicht der Fall. Man findet nur eine chinoid C=O-Bande bei 1635 K. Damit ist gezeigt, daß es sich hier nur um das 2,5-Isomere handeln kann.

Tabelle 9

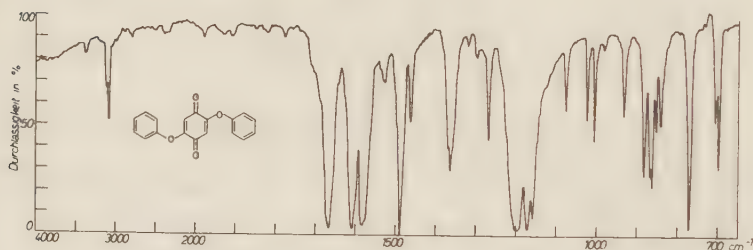
2,5-disubst. BC-(1,4), Gr.1 $R_1 = R_2$	F.	$\nu_{C=O}$ chinoid	$\nu_{C=C}$ chinoid	Darstellung
-O-CH ₃ (XVIII)	280° (Z)	1665	1596	Substitution
-O-C ₆ H ₅ (XIX)	235°	1665	1582	Substitution
-S-C ₆ H ₅ (XII)	254°	1640	1551	Substitution
-S-C ₆ H ₄ -Cl (p) (XV)	290°	1641	1550	Substitution
-S-C ₆ H ₄ -O-CH ₃ (m) (XVII)	209°	1643	1552	Substitution
-S-CH ₂ -C ₆ H ₅ (XXX)	223°	1648	1555	doppelte Addition
-S-CH ₂ -CO-C ₆ H ₅ (XXXI)	192°	1633	1556	doppelte Addition
Gr. 2 $R_1 \neq R_2$				
$R_1 = -S-C_6H_5$ $R_2 = -S-CH_2-C_6H_5$ (XXXIII)	184°	1643	1555	stufenweise Addition
$R_1 = -S-C_6H_5$ $R_2 = -S-CH_2-CO-C_6H_5$ (XXXIV)	176°	1641	1552	stufenweise Addition
$R_1 = -S-CH_2-C_6H_5$ $R_2 = -S-CH_2-CO-C_6H_5$ (XXXVI)	186°	1643, 1632	1555	stufenweise Addition

Lage der Banden in K (cm⁻¹)

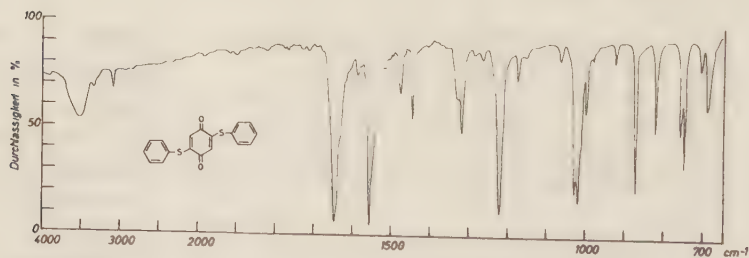
Die Lage und Zuordnung weiterer Banden sind in Tabelle 10 angegeben.



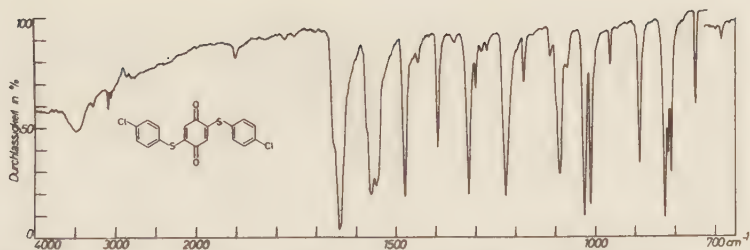
IR-Spektrum des 2,5-Bis[-methoxy]-benzochinons-(1,4) (XVIII)



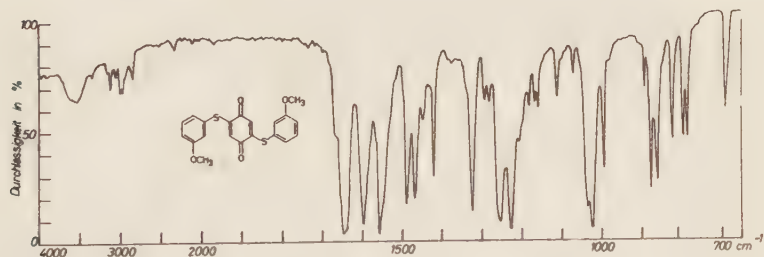
IR-Spektrum des 2,5-Bis[-phenoxy]-benzochinons-(1,4) (XIX)



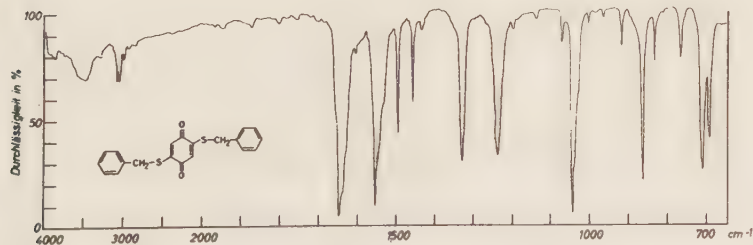
IR-Spektrum des 2,5-Bis[-phenylmercapto]-benzochinons-(1,4) (XII)



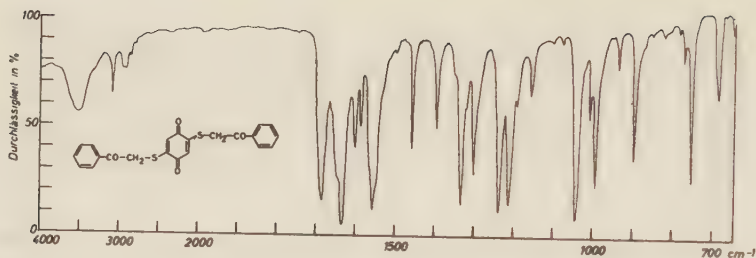
IR-Spektrum des 2,5-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinons-(1,4)
(XV)



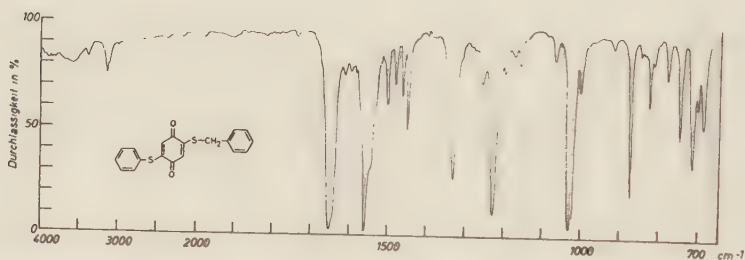
IR-Spektrum des 2,5-Bis-[3-methoxy-phenylmercapto]-benzochinons-(1,4)
(XVII)



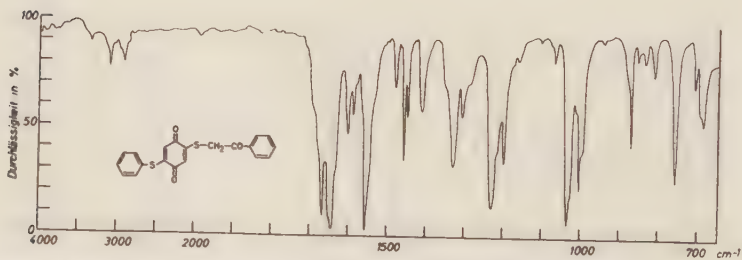
IR-Spektrum des 2,5-Bis-[benzylmercapto]-benzochinons-(1,4) (XXX)



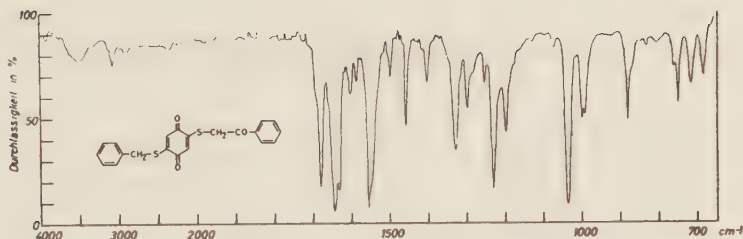
IR-Spektrum des 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-benzoquinons-(1,4) (XXXI)



IR-Spektrum des 2-[Phenylmercapto]-5-[benzylmercapto]-benzoquinons-(1,4) (XXXIII)



IR-Spektrum des 2-[Phenylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzoquinons-(1,4) (XXXIV)



IR-Spektrum des 2-[Benzylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzo-
chinons-(1,4) (XXXVI)

Nur im Falle des 2-[Benzylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzo-
chinons-(1,4) (XXXVI) zeigt sich eine geringe Aufspaltung der
chinoiden C=O-Bande, wodurch die Verschiedenartigkeit der beiden
Substituenten zum Ausdruck kommt.

Tabelle 10

Lage der Banden in K (cm^{-1})

XVIII	Zuordnung
3085, 3020, 2970, 2850	$\nu_{\text{C-H}}$ aliphat.
1665	$\nu_{\text{C=O}}$ chinoid
1596	$\nu_{\text{C=C}}$ chinoid
1471, 1458	asymm. CH_3 -Def.
1443	C-H-Def. an $-\text{C}=\text{C}-$
1375	symm. CH_3 -Def.
1290	+
1228, 1193, 1152	C-O-C-Valenzschw.
995	C-H-wag. von Was- serstoff an Chinon
878, 860	+

+) nicht zugeordnet XVIII = 2,5-Bis-[methoxy]-benzocchinon-(1,4)

Tabelle 10, Fortsetzung

Lage der Banden in K (cm^{-1})

XIX	XII	XV	Zuordnung
3130, 3085	3070	3120, 3030	$\nu_{\text{C-H}}$ aliphat. und aromat.
1665	1640	1641	$\nu_{\text{C=O}}$ chinoid
1582	1551	1550	$\nu_{\text{C=C}}$ chinoid
1608, 1488 1460	1580, 1472, 1440	1575, 1562, 1443, 1393	aromat.
1368, 1361 1319, 1297 1268	1315 1262 1218, 1172	1350, 1317 1299, 1285, 1270 1224, 1178	+ + + + +
1197, 1170, 1115	—	—	C-O-C-Valenzschw.
1075, 1022 1005 930	1072 1026, 1016 996, 921	1113, 1087, 1070 1026, 1009 961	+ + + +
880	869	888	C-H-wag. von Was= serstoff an Chinon
866, 860, 850, 840	816	—	+ +
770, 707, 698	755, 744, 704, 687	825, 818, 810, 748	C-H-Def. von aromat. Wasserstoff

+) nicht zugeordnet

XIX = 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4)

XII = 2,5-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)

XV = 2,5-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)

Tabelle 10, Fortsetzung
Lage der Banden in K (cm^{-1})

XVIII	XXX	XXXI	Zuordnung
3100, 3030, 2980	3095, 3070, 3020	3080, 2900	$\nu_{\text{C-H}}$ aliphat. und aromat.
—	—	1685	$\nu_{\text{C=O}}$ Phenacyl
1643	1648	1633	$\nu_{\text{C=O}}$ chinoid
1552	1555	1556	$\nu_{\text{C=C}}$ chinoid
1593, 1485, 1442	1607, 1497, 1458	1601, 1588, 1457	aromat.
1463	—	—	asymm. CH_3 -Def.
1416	—	—	symm. CH_3 -Def.
—	1437	—	CH_2 -Def.
—	—	1394	CH_2 -Def. (Phenacyl)
1318 1289, 1277	1331 1238, 1201	1332, 1300 1237, 1211	+ +
1251, 1223, 1202	—	—	C-O-C-Valenzschw.
1177, 1155 1108, 1068	1140 1073, 1045	1190, 1155 1075, 1042	+ +
1032, 1020	—	—	C-O-C-Valenzschw.
990 889	967, 918	1007, 990 935	+ +
875	864	895	C-H-wag. von Was= serstoff an Chinon
—	833	822	+
857, 820 793, 782, 686	769, 711 693	775, 752 686	C-H-Def. von aromat. Wasserstoff

+) nicht zugeordnet XVIII = 2,5-Bis-[3-methoxy-phenylmercapto]-
benzochinon-(1,4)

XXX = 2,5-Bis-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4)

XXXI = 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4)

Tabelle 10, Fortsetzung
Lage der Banden in K (cm^{-1})

XXXIII	XXXIV	XXXVI	Zuordnung
3110, 3075	3090, 3030	3080, 2910	$\nu_{\text{C-H}}$ aromat. und aliphat.
	1666	1678	$\nu_{\text{C=O}}$ Phenacyl
1643	1641	1643, 1632	$\nu_{\text{C=O}}$ chinoid
1555	1552	1555	$\nu_{\text{C=C}}$ chinoid
1604, 1587, 1496, 1476, 1458, 1444	1598, 1583, 1476, 1455, 1445	1602, 1586, 1496, 1457	aromat.
	1407	1400	CH_2 -Def. (Phenacyl)
1328	1327, 1303	1328, 1298	+
1257, 1227,	1228, 1213,	1262, 1230,	+
1198	1197	1198	+
1171, 1157	1156, 1101		+
1068	1066	1074	+
1030, 1022	1031, 1023	1035	+
1003, 920		998, 989	+
873	866	879	C-H-wag. von Was= serstoff an Chinon
850, 842, 833, 827, 816	850, 831, 809	831	+
			+
			+
781, 747, 716, 702, 689	752, 704 690, 681	760, 750, 715, 683	C-H-Def. von aromat. Wasserstoff

+) nicht zugeordnet

XXXIII = 2-[Phenylmercapto]-5-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4)

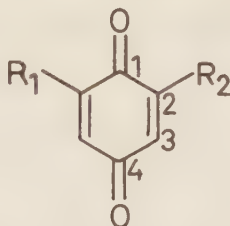
XXXIV = 2-[Phenylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4)

XXXVI = 2-[Benzylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4)

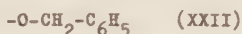
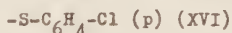
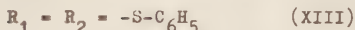
D) IR-spektroskopischer Vergleich der dargestellten 2,6-disubstituierten Benzochinone-(1,4):

Hier zeigen die IR-Spektren die erwartete Aufspaltung der chinoiden C=O-Bande in zwei Banden, wobei die Bande mit höherer Wellenzahl der C=O-Gruppe am C 1 (wie bei den monosubstituierten Benzochinonen-(1,4), Kapitel IV, A; Seite 38) und die Bande mit niedrigerer Wellenzahl der C=O-Gruppe am C 4 zugeordnet werden kann.

Wiederum findet man, wie erwartet, nur eine chinoid C=C-Absorptionsbande, die mit der der 2,5-disubstituierten Benzochinone-(1,4) übereinstimmt.



1) Gruppe 1, Benzochinone-(1,4) mit zwei gleichen Substituenten:



2) Gruppe 2, Benzochinone-(1,4) mit zwei verschiedenen Substituenten:

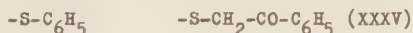


Tabelle 11

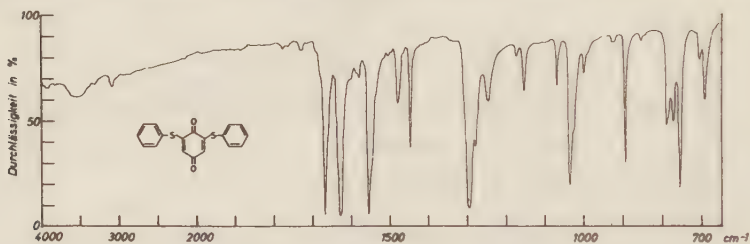
2,6-disubst. BC-(1,4), Gr. 1 $R_1 = R_2$	F.	$\nu_{C=O}$ in 1-Stellg.	$\nu_{C=O}$ in 4-Stellg.	$\nu_{C=C}$ chinoid
$-S-C_6H_5$ (XIII)	221°	1666	1625	1553
$-S-C_6H_4-Cl$ (p) (XVI)	231°	1660	1627	1554

Tabelle 11, Fortsetzung

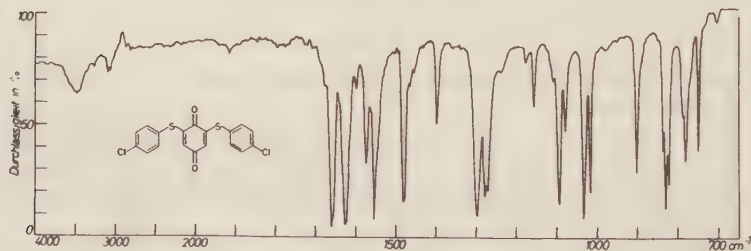
$\text{-O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ (XXII)	202°	1692	1643	1583
Gr. 2 $R_1 \neq R_2$				
$R_1 = \text{-S-C}_6\text{H}_5$ $R_2 = \text{-S-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ (XXXII)	203°	1660	1618	1552
$R_1 = \text{-S-C}_6\text{H}_5$ $R_2 = \text{-S-CH}_2\text{-CO-C}_6\text{H}_5$ (XXXV)	183°	1664	1622	1552

Lage der Banden in K (cm^{-1})

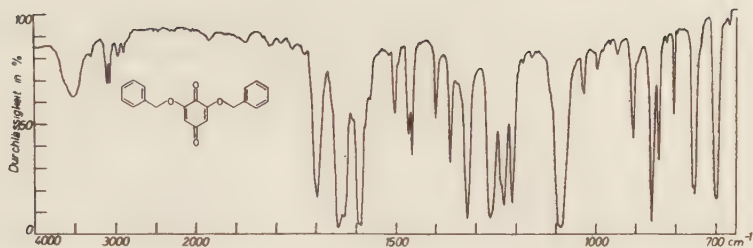
Die Lage und Zuordnung weiterer Banden sind in Tabelle 12 angegeben.



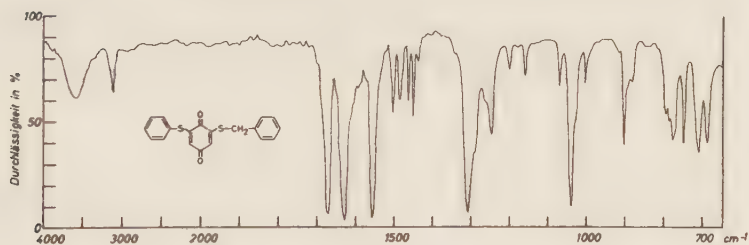
IR-Spektrum des 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinons-(1,4) (XIII)



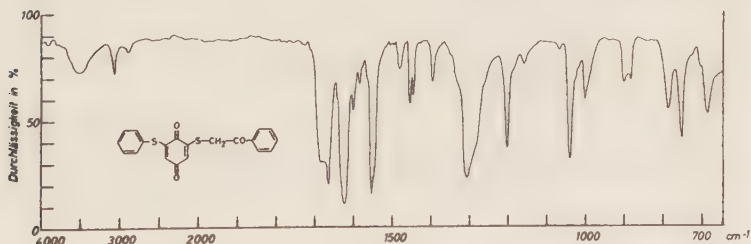
IR-Spektrum des 2,6-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinons-(1,4) (XVI)



IR-Spektrum des 2,6-Bis-[benzyloxy]-benzochinons-(1,4) (XXII)



IR-Spektrum des 2-[Phenylmercapto]-6-[benzylmercapto]-benzoquinons-(1,4) (XXXII)



IR-Spektrum des 2-[Phenylmercapto]-6-[phenacylmercapto]-benzoquinons-(1,4) (XXXV)

Tabelle 12

Lage der Banden in K (cm^{-1})

XIII	XVI	XXII	Zuordnung
3090	3120, 3080	3090, 3050, 2950, 2870	$\nu_{\text{C-H}}$ aliphat. und arom.
1666	1660	1692	$\nu_{\text{C=O}}$ in 1-Stellung
1625	1627	1643	$\nu_{\text{C=O}}$ in 4-Stellung
1553	1554	1583	$\nu_{\text{C=C}}$ chinoid
1577, 1477, 1455	1598, 1574, 1481, 1398	1590, 1500, 1466, 1457, 1398	aromat. (+ CH_2 -Def.)
—	—	1361, 1318	+
—	—	1261, 1227, 1206	C-O-C-Valenzschw.
1295, 1278, 1247	1297, 1278, 1270		+
1173, 1154, 1070	1175, 1154	1181, 1161	+
—	—	1088	C-O-C-Valenzschw.
1035, 1025	1091, 1076, 1030, 1015	1028	+
1000, 928		994, 945	+
895	898	903	C-H-wag. von Was= serstoff an Chinon
854	857, 840, 804	—	+
788, 771, 754, 705, 690	834, 827, 819, 786 778, 747, 701	756, 750, 700	C-H-Def. von arom. Wasserstoff

+) nicht zugeordnet

XIII = 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)

XVI = 2,6-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)

XXII = 2,6-Bis-[benzyloxy]-benzochinon-(1,4)

Tabelle 12, Fortsetzung

Lage der Banden in K (cm^{-1})

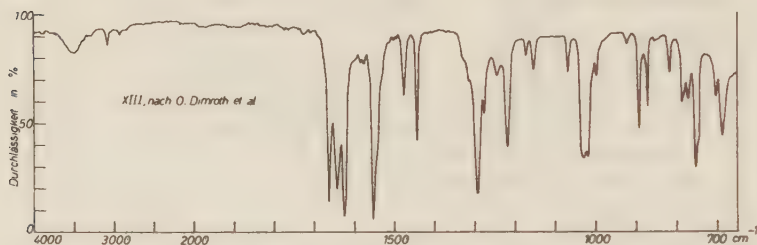
XXXII	XXXV	Zuordnung
3080, 2900	3080, 2900	ν C-H aliphat. und aromat.
—	1684	ν C=O Phenacyl
1660	1661	ν C=O in 1-Stellung
1618	1622	ν C=O in 4-Stellung
1552	1552	ν C=C chinoid
1604, 1584, 1496, 1480, 1458, 1445	1599, 1583, 1476, 1455, 1445	aromat.
1432	—	CH_2 -Def.
—	1395	CH_2 -Def. (Phenacyl)
1305, 1287 1245 1198, 1156, 1067 1038, 1026 1000	1305, 1285 1202, 1160, 1070 1038 999	+ + + + + +
901	903	C-H-wag. von Was= serstoff an Chinon
800, 795	885	+
787, 778, 749, 710, 688	785, 750, 703, 685	C-H-wag. von aromat. Wasserstoff

+) nicht zugeordnet

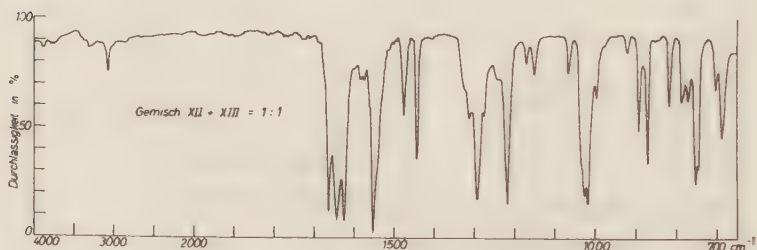
XXXII = 2-[Phenylmercapto]-6-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4)

XXXV = 2-[Phenylmercapto]-6-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4)

IR-spektroskopischer Vergleich des nach der Methode von O. Dimroth, L. Kraft und K. Aichinger⁽³⁾ durch doppelte Addition von Thiophenol an Benzochinon-(1,4) dargestellten 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) mit einem äquimolaren Gemisch aus 2,5- und 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII + XIII):



2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) nach O. Dimroth und Mitarbeitern⁽³⁾, Darstellung S. 28



Äquimolares Gemisch aus 2,5- und 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII + XIII)

Deutlich erkennbar sind die beiden chinoiden C=O-Gruppen des 2,6-Isomeren (XIII), deren Banden bei 1666 K und 1625 K erscheinen und die chinoide C=O-Gruppe des 2,5-Isomeren mit ihrer Lage bei 1640 K.

Die IR-Spektren der beiden reinen Verbindungen XII und XIII finden sich auf Seite 50 und Seite 58.

E) IR-spektroskopischer Vergleich der dargestellten tetrasubstituierten Benzochinone-(1,4):

Bei den tetrasubstituierten Benzochinonen-(1,4) findet man in Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen nur eine chinoiden C=O-Absorptionsbande. Ebenso findet man nur eine chinoiden C=C-Absorptionsbande, die in ihrer Lage mit der der disubstituierten, chinoiden C=C-Bande in den 2,3-disubstituierten Benzochinonen-(1,4) übereinstimmt.

Für unsere vergleichenden Untersuchungen haben wir herangezogen:

2,3,5,6-Tetra-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XX)

2,3,5,6-Tetra-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXV)

2,3,5,6-Tetra-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXVI)

2,3,5,6-Tetra-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXVII)

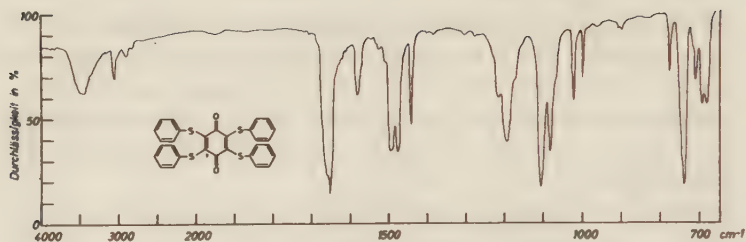
2,3-Bis-[phenylmercapto]-naphthochinon-(1,4) (XXIX)

Tabelle 13

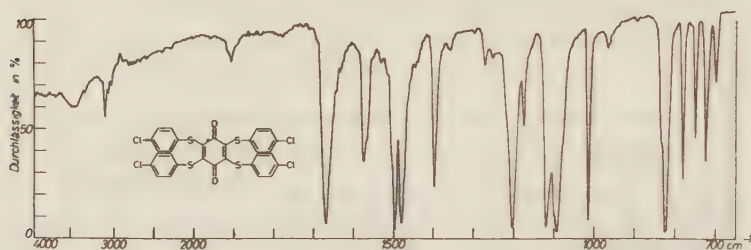
Verbindung	F.	$\nu_{C=O}$ chinoid	$\nu_{C=C}$ chinoid
 (XX)	235-7°	1677	1491
 (XXV)	169°	1653	1496
 (XXVI)	228-230°	1663	1495
 (XXVII)	132°	1648	1493
 (XXIX)	149°	1663	1497

Lage der Banden in K (cm^{-1})

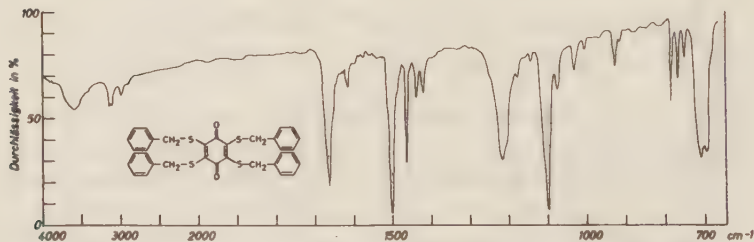
Die Lage und Zuordnung weiterer Banden sind in Tabelle 14 angegeben.



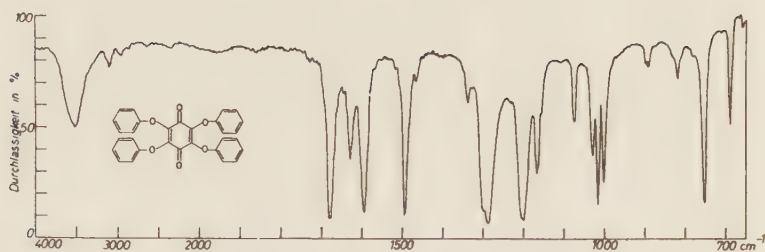
IR-Spektrum des 2,3,5,6-Tetra-[phenylmercapto]-benzochinons-(1,4)
(XXV)



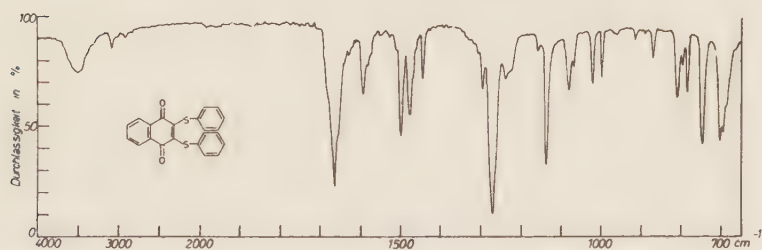
IR-Spektrum des 2,3,5,6-Tetra-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinons-(1,4) (XXVI)



IR-Spektrum des 2,3,5,6-Tetra-[benzylmercapto]-benzochinons-(1,4)
(XXVII)



IR-Spektrum des 2,3,5,6-Tetra-[phenoxy]-benzoquinons-(1,4) (XX)



IR-Spektrum des 2,3-Bis-[phenylmercapto]-naphthoquinons-(1,4) (XXIX)

Tabelle 14

Lage der Banden in K (cm^{-1})

XXV	XXVI	XXVII	Zuordnung
3070	3110, 3080, 3030	3080, 3045, 2930, 2840	$\nu_{\text{C-H}}$ aliph. und aromat.
1653	1663	1648	$\nu_{\text{C=O}}$ chinoid
1496	1495	1493	$\nu_{\text{C=C}}$ chinoid
1582, 1477, 1442	1572, 1476, 1395	1603, 1493, 1461	aromat.
		1428, 1408	CH_2 -Def.
1217, 1193, 1175 1105, 1082	1270, 1250, 1201, 1172 1117, 1097, 1090	1212, 1171, 1138 1097, 1071	+
1020	1010	1027	+
998	962	1000	+
908, 898		924, 912	+
775, 740, 710, 695, 680	820, 777, 746, 719 695	780, 764, 747, 707, 694	C-H-wag. von aromat. Wasserstoff

+) nicht zugeordnet

XXV = 2,3,5,6-Tetra-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)

XXVI = 2,3,5,6-Tetra-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)

XXVII = 2,3,5,6-Tetra-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4)

Tabelle 14, Fortsetzung

Lage der Banden in K (cm^{-1})

XXIX	XX	Zuordnung
3080	3070, 2920	$\nu_{\text{C-H}}$ aliphat. und aromat.
1663	1677	$\nu_{\text{C=O}}$ chinoid
1497	1491	$\nu_{\text{C=C}}$ chinoid
1592, 1582, 1477, 1442	1628, 1617, 1592, 1491, 1472	aromat. (+ CH_2 -Def.)
1295, 1269, 1238	1335, 1296, 1283	+ +
	1194, 1162	C-O-C-Valenzschw.
1158, 1137 1079, 1068, 1020 997 915, 870	1151 1070, 1020, 1000 993 890, 883, 811	+ + + + + +
810, 799, 786, 748, 703, 695, 688	744, 680	C-H-wag. von aromat. Wasserstoff

+) nicht zugeordnet

XX = 2,3,5,6-Tetra-[phenoxy]-benzochinon-(1,4)

XXIX = 2,3-Bis-[phenylmercapto]-naphthochinon-(1,4)

F) Zuordnung der Aromatenbanden:

Um eine sichere Zuordnung der tiefliegenden chinoiden Carbonylab-
sorptionsbanden bei den 2,6-disubstituierten Benzochinonen-(1,4) und
besonders der chinoiden C=C-Doppelbindungsbanden bei den mono-,
2,3-di und tetrasubstituierten Benzochinonen-(1,4) vornehmen zu
können, haben wir die Aromatenabsorptionsbanden im Gebiet 1610-1390 K
(cm^{-1}) der verschiedenen mercaptosubstituierten Benzochinone-(1,4)
miteinander verglichen und dabei festgestellt:

Jedem der folgenden Substituenten, $-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ (p),
 $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ und $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ können je drei charakteristische
Aromatenbanden zugeordnet werden.

Bei der Benzylmercaptogruppe liegen die Aromatenabsorptionsbanden
normal.

Das gleiche gilt für die Phenacylmercaptogruppe, obwohl sich hier
durch den Einfluß der Carbonylgruppe eine geringe Verschiebung nach
niedrigeren Wellenzahlen feststellen läßt.

Bei der Phenylmercaptogruppe zeigt sich deutlich der induktive Effekt
des direkt am Benzolkern sitzenden Schwefelatoms. Sämtliche Aromaten-
banden sind um etwa 20 K (cm^{-1}) nach niedrigeren Frequenzen hin
verschoben.

Dieser Effekt zeigt sich auch bei der 4-Chlor-phenylmercaptogruppe.
Die folgende Übersicht gibt die genaue Lage der Banden wieder.

Tabelle 15

Verbindung	aromat. Absorptions- banden von $-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ (p)		
II	1578	1480	1397
XIV	1574	1476	1393
XV	1575	1477	1393
XVI	1574	1481	1398
XXVII	1572	1476	1395

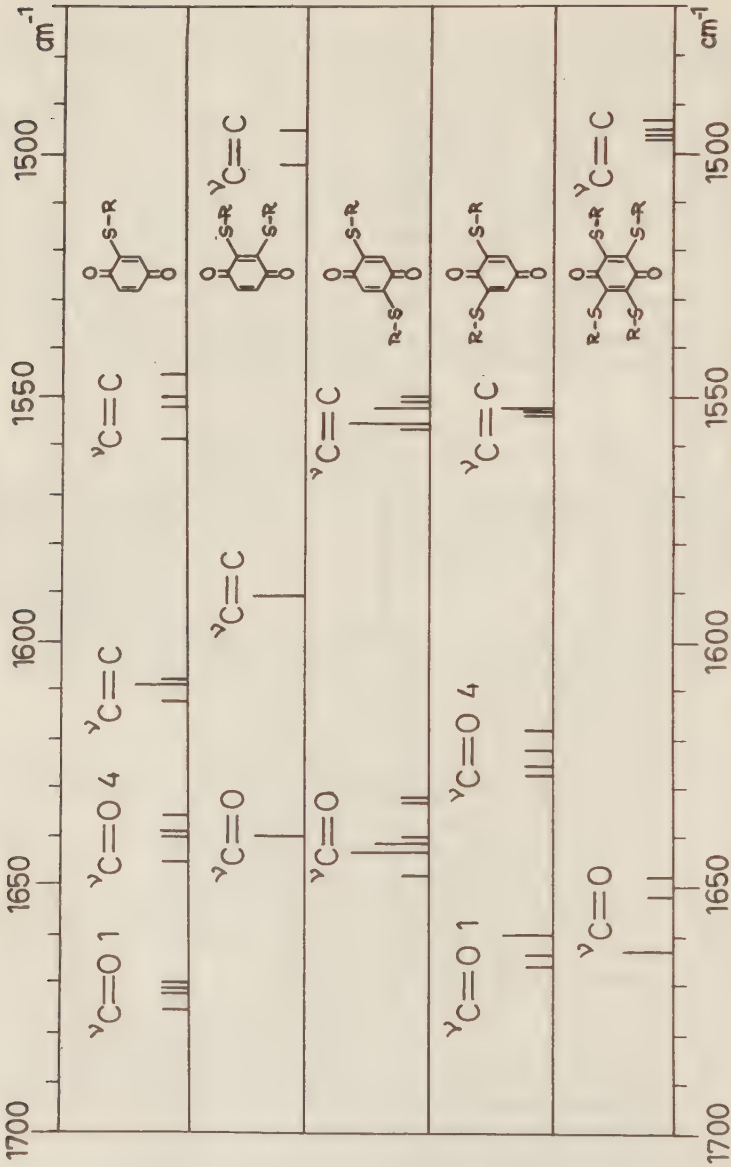
Lage der Banden in K (cm^{-1})

- II = 2-[4-Chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)
- XIV = 2,3-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)
- XV = 2,5-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)
- XVI = 2,6-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)
- XXVII = 2,3,5,6-Tetra-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)

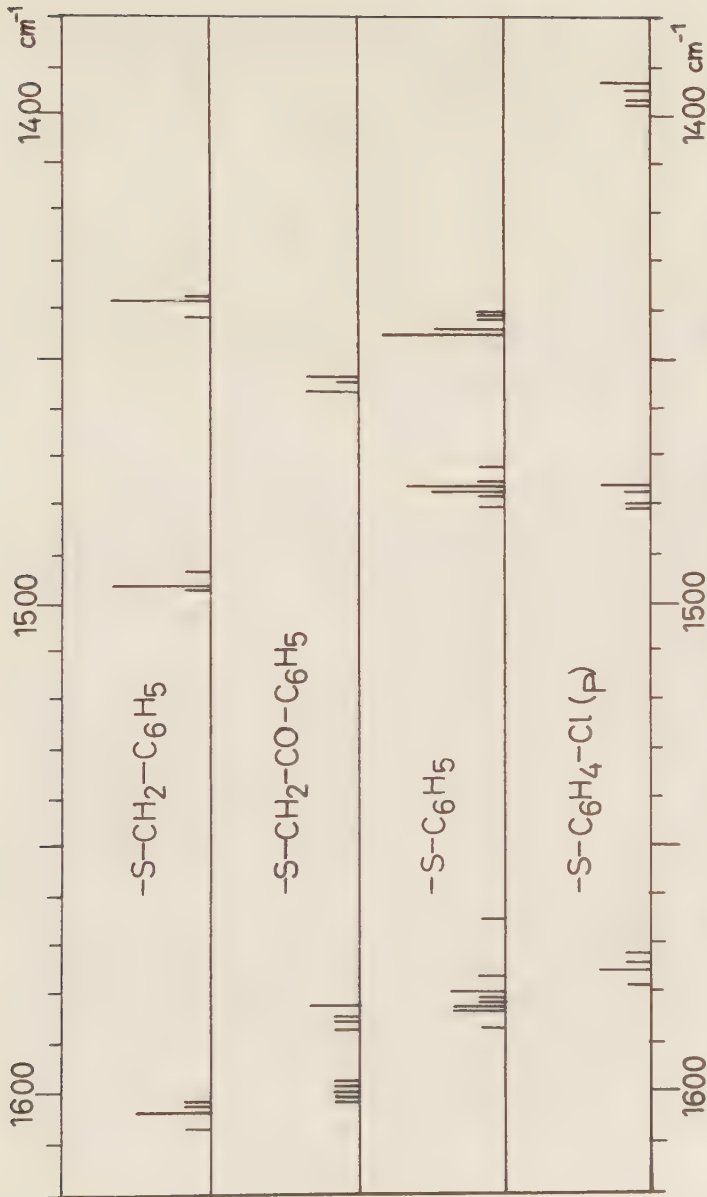
Tabelle 16

Verbindung	aromat. Absorptionsbanden in K (cm ⁻¹) von								
	-S-C ₆ H ₅			-S-CH ₂ -C ₆ H ₅			-S-CH ₂ -CO-C ₆ H ₅		
I	1565	1476	1444						
XI	1584	1477	1441						
XXI	1580	1475	1444						
XII	1580	1472	1440						
XIII	1577	1477	1445						
XXV	1582	1477	1442						
XXIX	1581	1476	1445						
XXXIII	1587	1476	1444	1604	1496	1458			
XXXII	1584	1480	1445	1604	1496	1458			
III				1604	1496	1458			
XXX				1607	1497	1458			
XXVIII				1603	1493	1461			
XXXIV	1583	1476	1445				1598	1583	1455
XXXV	1583	1478	1445				1599	1583	1454
IV							1600	1585	1455
XXXI							1601	1588	1457
XXXVI				1602	1496	1457	1602	1586	1457

- I = 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4)
 XI = 2,3-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)
 XXI = α , β -Bis-[phenylmercapto]-maleinsäureanhydrid
 XII = 2,5-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)
 XIII = 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)
 XXV = 2,3,5,6-Tetra-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4)
 XXIX = 2,3-Bis-[phenylmercapto]-naphthochinon-(1,4)
 XXXIII = 2-[Phenylmercapto]-5-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4)
 XXXII = 2-[Phenylmercapto]-6-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4)
 III = 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4)
 XXX = 2,5-Bis-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4)
 XXVIII = 2,3,5,6-Tetra-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4)
 XXXIV = 2-[Phenylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4)
 XXXV = 2-[Phenylmercapto]-6-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4)
 IV = 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4)
 XXXI = 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4)
 XXXVI = 2-[Benzylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4)



Graphische Darstellung der C=O - und C=C -Absorptionsbanden der mercaptosubstituierten Benzochinone-(1,4)



Graphische Darstellung der Aromatenabsorptionsbanden der mercapto-
substituierten Benzochinone-(1,4)

V. Umsetzung von 2,5-Dichlor-, bzw. 2,5-Dibrom-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester (XXXVII, bzw. XXXVIII) mit Mercaptanen und Aminosäureestern.

1) Darstellung der Chinonkomponenten:

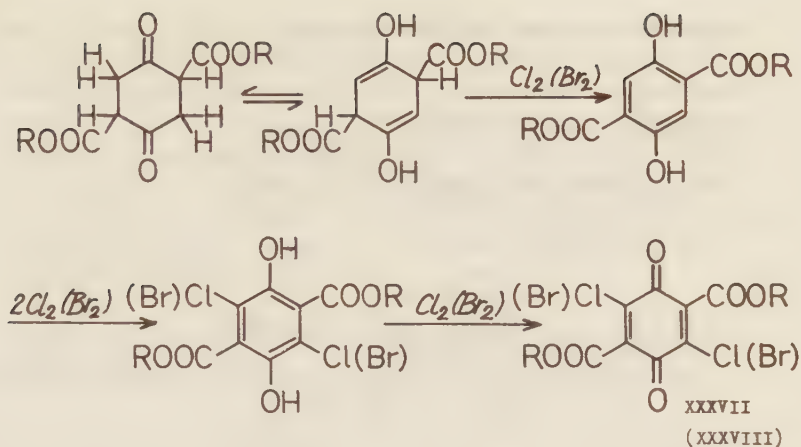
Zur Darstellung der Chinonkomponenten gehen wir vom Cyclohexandion-(1,4)-dicarbonsäure-(2,5)-diäthylester ⁽³³⁾, der in der älteren Literatur allgemein als Succinylobernsteinsäurediäthylester bezeichnet wird.

2,5-Dichlor-, bzw. 2,5-Dibrom-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester werden durch oxidative Chlorierung, bzw. Bromierung des Succinylobernsteinsäurediäthylesters mit elementarem Chlor, bzw. Brom dargestellt.

Die oxidative Chlorierung des Succinylobernsteinsäurediäthylesters durch Einleiten von Chlorgas in seine äthanolische Suspension nach der Methode von A. Hantzsch und A. Zeckendorf ⁽¹⁸⁾ verläuft nur mit mäßigen Ausbeuten. Es ist nicht möglich, Verlauf und Endpunkt der Chlorierung genau festzustellen, da durch Nebenreaktionen des Lösungsmittels mit dem eingeleiteten Chlor ein wesentlich höherer Chlorverbrauch eintritt, als berechnet wird.

Aus diesem Grund haben wir daneben den 2,5-Dibrom-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester (XXXVIII) nach der Methode von A. Stieglitz ⁽³⁴⁾ durch oxidative Bromierung von Succinylobernsteinsäurediäthylester mit elementarem Brom in 90 %igem Eisessig dargestellt. Die Ausbeute liegt hier wesentlich höher. Jedoch ist der Bromverbrauch (wahrscheinlich durch Nebenreaktionen des Lösungsmittels) wesentlich höher als berechnet. Schon A. Stieglitz weist in seiner Veröffentlichung darauf hin, daß es nötig sei, die Bromierung gegebenenfalls zu wiederholen.

Da wir sowohl bei der Chlorierung, als auch bei der Bromierung des Succinylobernsteinsäurediäthylesters 2,5-Dihydroxy-terephthalsäurediäthylester als Zwischenprodukt isolieren können, nimmt unserer Meinung nach die Hauptreaktion folgenden Verlauf:



2) Umsetzung von 2,5-Dichlor-, bzw. 2,5-Dibrom-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester (XXXVII, bzw. XXXVIII) mit Mercaptanen:

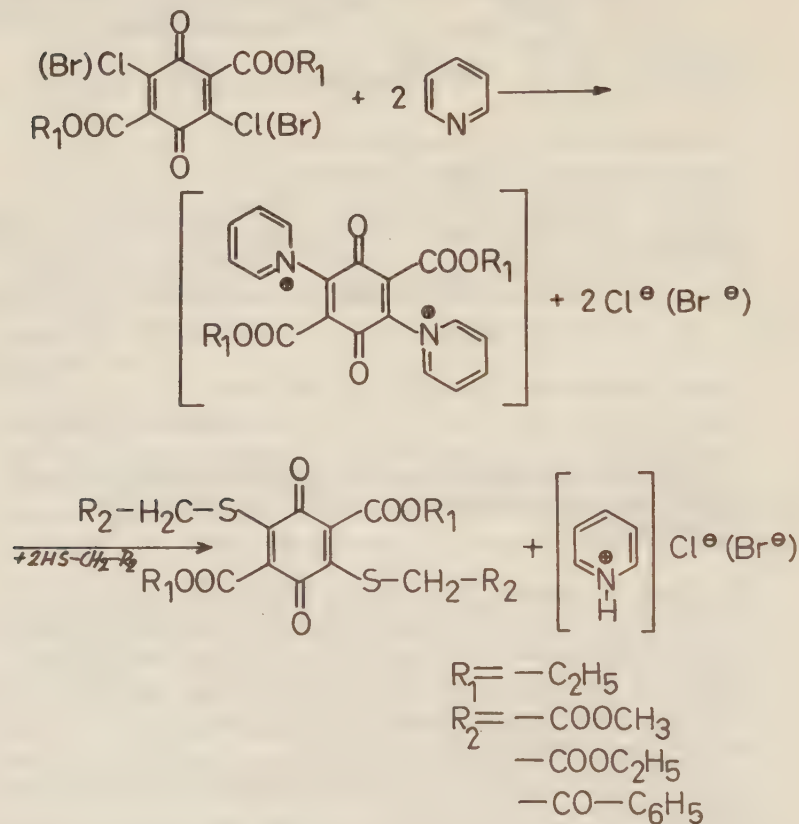
Wie schon in Abschnitt II A, Seite 11 erwähnt, zeichnet sich der 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester (XXXVII) durch die außerordentliche Reaktivität und Beweglichkeit seiner Chloratome aus. Bei der Umsetzung mit Natronlauge tritt nicht Verseifung der Estergruppen, sondern eine nucleophile Verdrängung von Halogen durch Hydroxylgruppen ein⁽¹⁸⁾.

Der 2,5-Dibrom-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester (XXXVIII) verhält sich analog.

Aus diesem Grund ist es für uns notwendig, den Austausch des Halogens im 2,5-Dichlor-, bzw. 2,5-Dibrom-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester gegen Mercapto- oder Aminogruppen in einem vollkommen wasserfreien Medium durchzuführen. Hierfür hat sich als Lösungsmittel wasserfreies Methylenchlorid gut bewährt.

Der Austausch gelingt glatt mit Thioglycolsäuremethylester, Thio-glycolsäureäthylester und Phenacylmercaptan mit Pyridin als Hilfsbase (Molverhältnis Chinonkomponente : Mercaptan : Pyridin = 1 : 2 : 2)

Wir nehmen folgenden Reaktionsverlauf an:



Die Thioäther stellen orangegelbe, kristalline Substanzen dar.

R ₂ =	Farbe	F.	Ausbeute
-COOCH ₃ (XXXIX)	hellorange	96-7°	92 % d. Th.
-COOC ₂ H ₅ (XL)	orangegelb	86°	94 % d. Th.
-CO-C ₆ H ₅ (XLI)	orangegelb	132°	90 % d. Th.

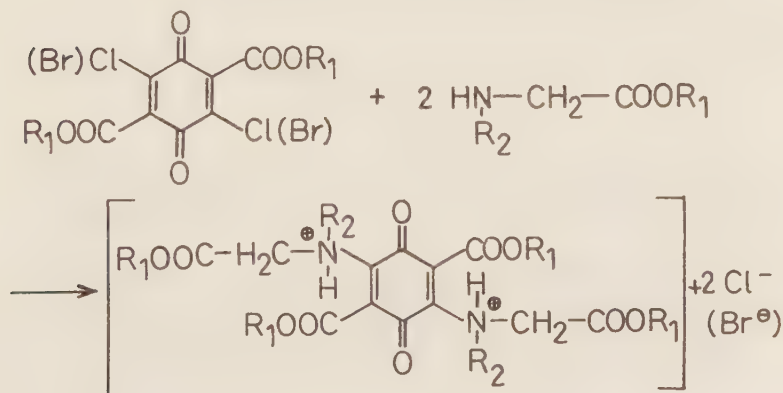
Tabelle 17

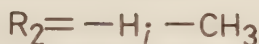
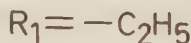
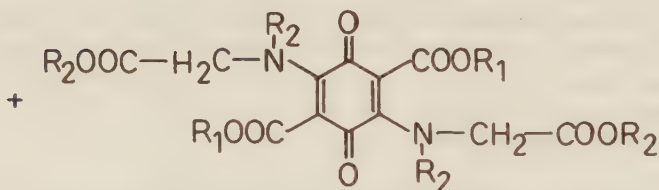
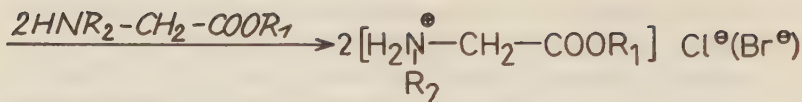
Alle Versuche, die wir mit wasserfreiem Triäthylamin anstelle von Pyridin als Säureacceptor durchgeführt haben, erbringen eine vollkommene Verharzung der Reaktionsprodukte, ganz gleich welches Mercaptan eingesetzt wird. Bei der Umsetzung von Thioglycolsäureäthylester mit 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester (XXXVII) in Gegenwart von Triäthylamin kann lediglich eine geringe Menge an 2,5-Dihydroxy-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester isoliert werden. In allen anderen Fällen führt die Aufarbeitung zu keinem Ergebnis.

3) Umsetzung der Dihalogen-benzochinon-dicarbonester (XXXVII und XXXVIII) mit Glycinäthylester, bzw. N-Methyl-glycinäthylester:

Setzt man die Dihalogen-benzochinon-dicarbonester mit Glycinäthylester, bzw. N-Methyl-glycinäthylester im Molverhältnis 1 : 4 in wasserfreiem Methylenchlorid miteinander um, so erhält man 3,6-Bis-[carbäthoxy-methylamino]-, bzw. 3,6-Bis-[carbäthoxymethyl-(N-methyl)-amino]-2,5-bis-[carbäthoxy]-benzochinon-(1,4) (XLII, bzw. XLIII) in 93 %iger, bzw. 91,4 %iger Ausbeute.

Wir nehmen folgenden Reaktionsverlauf an:





Der Aminosäureester wirkt hier sowohl als nucleophiles Agens, als auch als Säureacceptor (Hilfsbase).

R =	Farbe	F.	Ausbeute
-H (XLII)	hellgelb	150°	93 % d. Th.
-CH ₃ (XLIII)	leuchtend rot	134°	91,4 % d. Th.

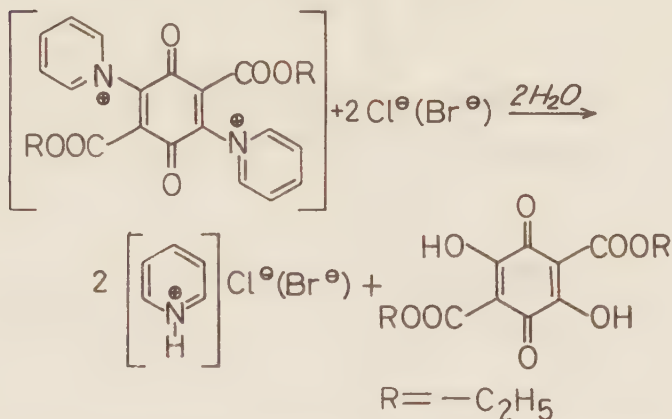
Tabelle 18

Setzt man dagegen 2,5-Dichlor-, bzw. 2,5-Dibrom-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester (XXXVII, bzw. XXXVIII) mit Glycinäthylester, bzw. N-Methyl-glycinäthylester und Pyridin als Hilfsbase in wasserfreiem Methylenchlorid im Molverhältnis Chinonkomponente : Aminosäureester : Pyridin = 1 : 2 : 2 miteinander um, so stellt man bei der Aufarbeitung fest, daß sich nur genau die Hälfte der eingesetzten Chinonkomponente zum gewünschten amino-substituierten Chinon-dicarbonsäureester XLII, bzw. XLIII umgesetzt haben. Als weiteres Reaktionsprodukt isoliert man 2,5-Dihydroxy-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester.

Wir können uns nur folgende Erklärung denken:

Der wesentlich basischere Aminosäureester reagiert zunächst mit dem

Dihalogen-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäureester im Molverhältnis 4 : 1, sodaß genau die Hälfte der Chinonkomponente verbraucht wird. Die andere Hälfte bildet dann mit dem Pyridin das doppelte quartäre Ammoniumsalz, das beim üblichen Aufarbeiten durch Wasser hydrolytisch in Pyridiniumchlorid und 2,5-Dihydroxy-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester gespalten wird:



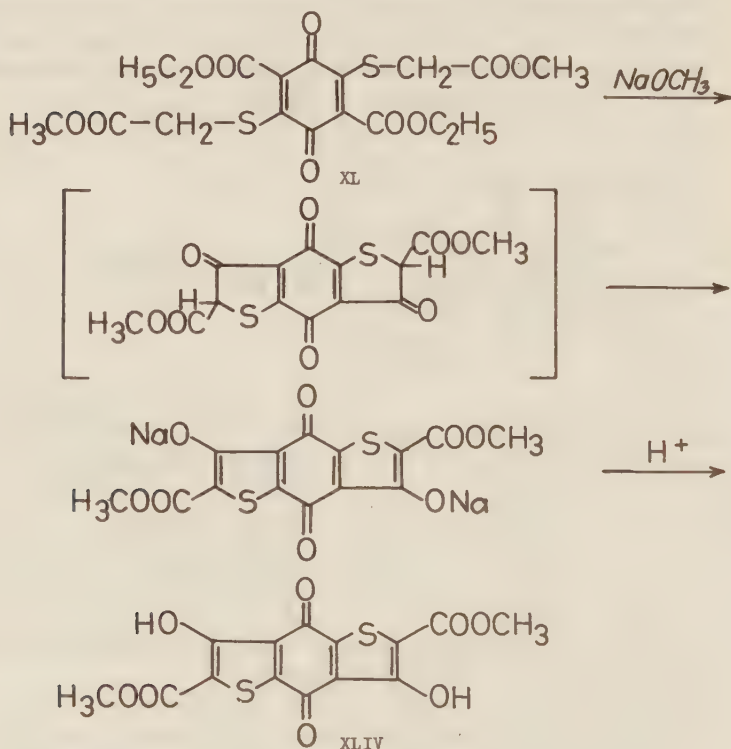
Beim Ersatz des Pyridins durch wasserfreies Triäthylamin tritt auch hier in allen Fällen völlige Verharzung ein.

Die erhaltenen Mercapto- und Aminoderivate des Benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylesters dienen als Ausgangsprodukte für einen doppelten intramolekularen Ringschluß nach Dieckmann.

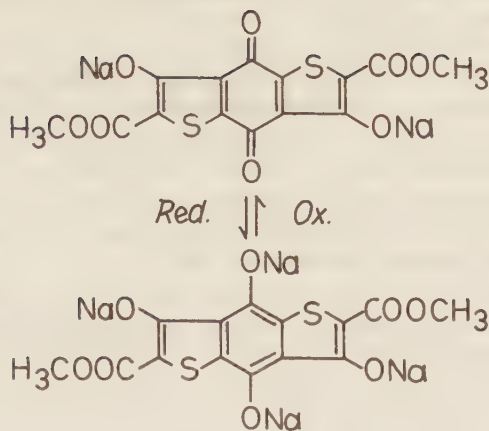
4) Intramolekularer Ringschluß von 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[carbomethoxymethylmercapto]-benzochinon mit Natriummethylat zu 3,7-Dihydroxy-2,6-bis-[carbomethoxy]-4,8-dioxo-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-thiophen (XLIV):

Beim Ringschluß des obengenannten Thioäthers XXXIX mit Natriummethylat in absolutem Methanol bei Raumtemperatur scheidet sich zunächst das tiefblaue Natriumsalz des Ringschlußproduktes XLIV ab, das durch

Mineralsäure zum 3,7-Dihydroxy-2,6-bis-[carbomethoxy]-4,8-dioxo-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-thiophen (XLIV) zersetzt wird.



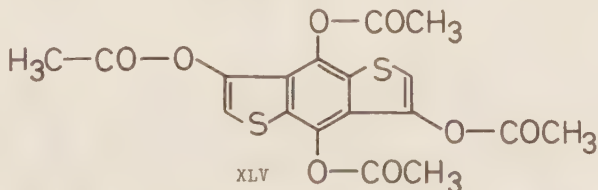
Die Verbindung XLIV stellt ein ockerfarbenes Pulver dar und ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie bildet mit Ammoniak, Aminen, Alkali- und Erdalkalihydroxiden, bzw. Alkalicarbonaten in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliche Salze. Sie läßt sich mit alkalischer Natriumdithionitlösung zu einer roten Küpe reduzieren. Die Küpe zieht äußerst begierig Sauerstoff an und es scheidet sich wieder das tiefblaue Alkalisalz des Chinonderivates ab. Die Ähnlichkeit mit entsprechenden Anthrachinonderivaten (z. B. Anthrarufin) ist bemerkenswert.



Wir haben versucht, lösliche Derivate des 3,7-Dihydroxy-2,6-bis-[carbomethoxy]-4,8-dioxo-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-thiophens darzustellen.

Die Methylierung der Küpe mit Dimethylsulfat und Lauge versagt. Die Benzoylierung der Küpe mit Benzoylchlorid und Lauge erbringt ebenfalls kein Ergebnis.

Durch reduzierende Acetylierung des Ringschlußproduktes XLIV in siedendem Essigsäureanhydrid mit Zinkstaub und konzentrierter Salzsäure ist es möglich, ein 3,4,7,8-Tetra-[O-acetyl]-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-thiophen darzustellen (XLV).



Dabei tritt neben der reduzierenden Acetylierung unter diesen energischen Bedingungen noch Verseifung und Decarboxylierung der Carbonsäureestergruppen ein.

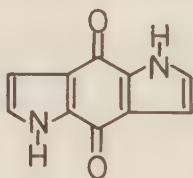
5) Ringschlußversuch mit 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XLI):

Der Versuch, das 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XLI) mit Natriummethylat in absolutem Methanol zu einem Benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-thiophen-derivat ringzuschließen, mißlingt völlig.

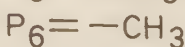
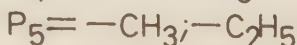
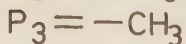
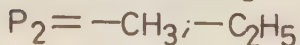
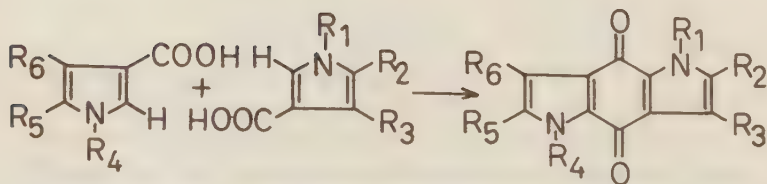
Der Grund hierfür dürfte, wie schon beim 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) (IV) beobachtet (Tabelle 3, Seite 17), eine außerordentlich große Empfindlichkeit gegen Basen sein.

6) Ringschlußversuch mit 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[carbäthoxymethyl-amino]-benzochinon-(1,4) (XLII):

O. Piloty und Mitarbeiter^{(35) (36)} haben im Rahmen ihrer Arbeiten über die Strukturaufklärung des roten Blutfarbstoffes aus alkylsubstituierten β -Pyrrolcarbonsäuren Derivate eines heterocyclischen Chinons dargestellt, das sie wegen der auffallenden Ähnlichkeit seiner Derivate in ihren chemischen Eigenschaften mit den entsprechenden Anthrachinonderivaten Pyrindochinon nennen. Sie sind Abkömmlinge des 4,8-Dioxo-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-pyrrols.



Pyrindochinon



Die Selbstkondensation von 2 Mol der β -Pyrrolcarbonsäuren gelingt mit Essigsäureanhydrid oder Phosphortrichlorid.

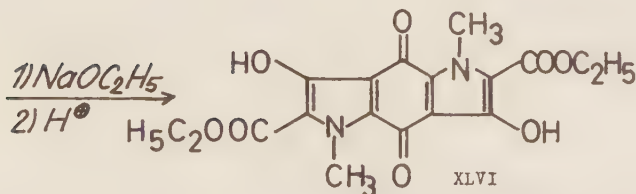
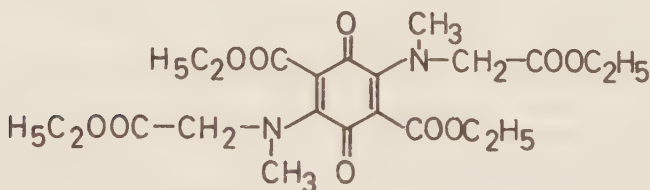
Wir haben nun versucht, 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[carbäthoxymethyl-amino]-benzochinon-(1,4) (XLII) mit Natriumäthylat in absolutem Äthanol zum 3,7-Dihydroxy-2,6-bis-[carbäthoxy]-4,8-dioxo-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-pyrrol ringzuschließen.

Wir erhalten bei der Aufarbeitung ein hellgelbes Produkt, das weder aufgrund seiner chemischen Eigenschaften, noch aufgrund des Analysenergebnisses ein Derivat des Pyrindochinons sein kann.

7) Intramolekularer Ringschluß von 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[carbäthoxymethyl-(N-methyl)-amino]-benzochinon-(1,4) (XLII) mit Natriumäthylat zum 3,7-Dihydroxy-2,6-bis-[carbäthoxy]-1,5-bis-[methyl]-4,8-dioxo-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-pyrrol (XLVI):

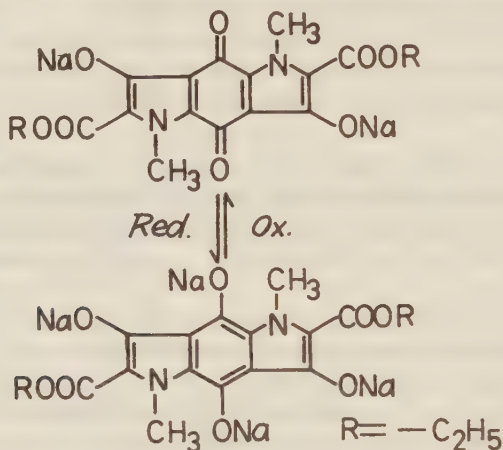
In diesem Falle gelingt der Ringschluß mit Natriumäthylat in absolutem Äthanol zum Pyrindochinonabkömmling.

Auch hier fällt zunächst das tiefblaue Natriumsalz aus, aus dem durch Ansäuern das 3,7-Dihydroxy-2,6-bis-[carbäthoxy]-1,5-bis-[methyl]-4,8-dioxo-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-pyrrol in Freiheit gesetzt wird.



Die Verbindung XLVI stellt ein rotbraunes Pulver dar, das sich ebenfalls in keinem organischen Lösungsmittel löst. Sie bildet mit

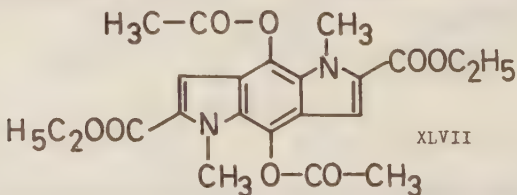
Ammoniak, Aminen, Alkali- und Erdalkalihydroxiden, bzw. Alkali-carbonaten in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliche Salze. XLVI läßt sich mit alkalischer Natriumdithionitlösung zu einer rot-braunen Küpe reduzieren. Diese zieht äußerst begierig Sauerstoff an und das tiefblaue Alkalisalz des Chinonderivates scheidet sich wieder ab.



Die Ähnlichkeit mit entsprechenden Anthrachinonderivaten (z. B. Anthrarufin) ist bemerkenswert.

Auch in diesem Falle gelingt es nicht, die Küpe zu methylieren oder zu benzoylieren.

Durch reduzierende Acetylierung des 3,7-Dihydroxy-2,6-bis-[carbäthoxy]-1,5-bis-[methyl]-4,8-dioxo-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-pyrrols (XLVI) mit Zinkstaub und konzentrierter Salzsäure in siedendem Essigsäureanhydrid gelingt es, eine hellgelbe Verbindung darzustellen, die der Elementaranalyse nach ein 1,5-Dimethyl-2,6-bis-[carbäthoxy]-4,8-bis-[O-acetyl]-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-pyrrol (XLVII) ist.



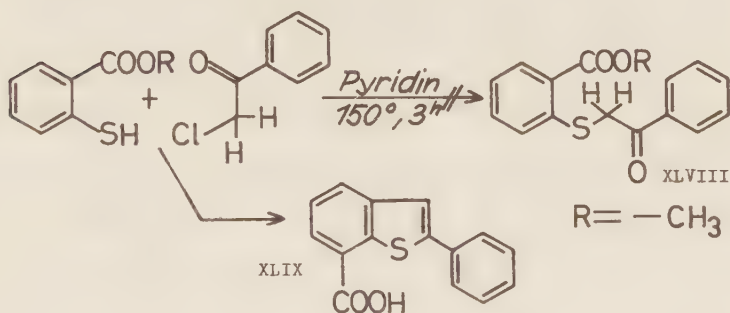
Unter diesen energischen Bedingungen werden die beiden Hydroxylgruppen in der 3- und 7-Stellung herausreduziert.

VI. Strukturaufklärung eines Thionaphthenkörpers.

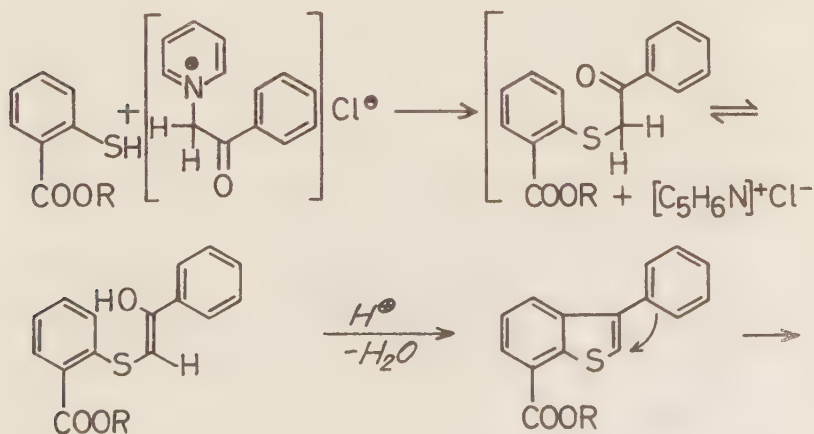
A) Untersuchungen und Ergebnisse von H. Fießelmann und A. Sens⁽⁷⁾:

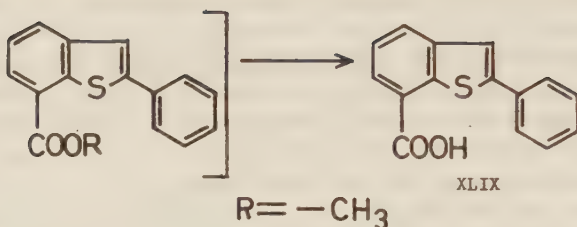
H. Fießelmann und A. Sens⁽⁷⁾ berichten in einer Arbeit über Thionaphthene, Thiochromanone und Thiochromone von einer neuen Methode zur Darstellung von Thionaphthenderivaten.

Bei der Umsetzung von Thiosalicylsäuremethylester mit *o*-Chloraceto-phenon in Pyridin bei 150° erhalten sie nicht den erwarteten Thioäther (XLVIII), sondern ein Produkt, das dem Verbrennungsergebnis nach von ihnen als 2-Phenyl-thionaphthencarbonsäure-(7) (XLIX) bezeichnet wird:



Sie vermuten folgende Entstehung:



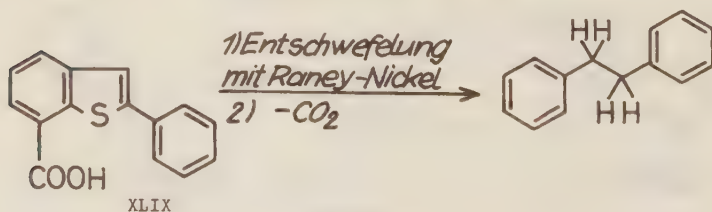


Durch Mischen äquimolarer Mengen von Thiosalicylsäuremethylester mit α -Chloracetophenon und Zugabe von Pyridin im Überschuß erhält man nach 24-stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur den als Zwischenstufe vermuteten S-[Benzoyl-methyl]-thiosalicylsäuremethylester (XLVIII) in Form farbloser Nadeln vom F. 98° in 85 %iger Ausbeute. Wird nun dieser Thioäther (XLVIII) mit Pyridiniumchlorid in Pyridin drei Stunden auf 150° erhitzt, so bildet sich ebenfalls Verbindung XLIX.

Nimmt man als Thiolkomponente freie Thiosalicylsäure und setzt diese mit α -Chloracetophenon in Pyridin bei 150° um, wird XLIX auch in guter Ausbeute isoliert.

Alle Versuche, die Cyclisierung des S-[Benzoyl-methyl]-thiosalicylsäuremethylesters (XLVIII) mit reinem Pyridin ohne Zusatz von Pyridiniumchlorid zu erreichen, sind gescheitert. Es ist also anzunehmen, daß das Pyridiniumchlorid als Katalysator wirkt.

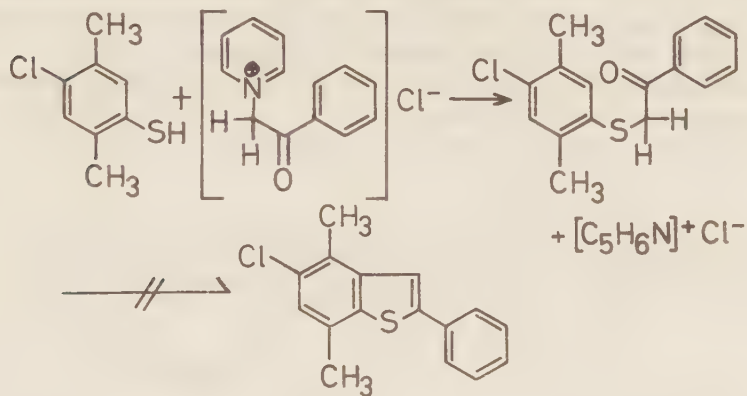
Die Wanderung des Phenylrestes von der 3-Stellung in die 2-Stellung (mit anschließender Verseifung der Carbonsäureestergruppe) zur Verbindung XLIX wird durch reduktive Spaltung der Verbindung XLIX mit Raney-Nickel nach der Methode von E. Banfield und W. Davies⁽³⁷⁾ bewiesen. Bei der Behandlung des Thionaphthenkörpers XLIX in dieser Weise erhält man symmetrisches Diphenyläthylen vom F. 52° . Damit soll bewiesen werden, daß es sich bei dem Ringschlußprodukt nur um die 2-Phenyl-thionaphthencarbonsäure-(7) handeln kann:



Überraschenderweise versagt die Kondensationsmethode mit Pyridiniumchlorid in Pyridin bei der Verwendung anderer substituierter Thiophenole, wie z. B. 4-Chlor-thiophenol, 4-Chlor-3,6-dimethyl-thiophenol und 8-Chlor-thionaphthol.

Das durch dreistündige Kochen von 4-Chlor-3,6-dimethyl-thiophenol mit ω -Chlor-acetophenon in Pyridin bei 150° erhaltene Reaktionsprodukt erweist sich aufgrund der quantitativen Analyse als S- [β-Benzoylmethyl]-4-chlor-3,6-dimethyl-phenylsulfid vom F. 105°.

Auch durch weitere Behandlung dieser Substanz in Pyridin mit Pyridiniumchlorid kann keine Cyclisierung erzwungen werden.



Die Umsetzung der beiden anderen obengenannten Thiophenole mit ω -Chloracetophenon in Pyridin führt ebenfalls nur bis zur Stufe der Thioäther.

Dagegen erbringt die Umsetzung von Thiosalicylsäuremethylester mit 4-Methoxy- ω -chloracetophenon in Pyridin bei 150° wiederum einen Thionaphthenkörper, den H. Fiebelmann und A. Sens⁽⁷⁾ als 2-[4-Methoxyphenyl]-thionaphthencarbonsäure-(7)-methylester vom F. 109° beschreiben. Die Darstellung des beim obigen Ringschluß nicht isolierten Thioäthers gelingt durch Stehenlassen von 4-Methoxy- ω -chloracetophenon mit Thiosalicylsäuremethylester in Pyridin bei Raumtemperatur. Diese Zwischenstufe läßt sich wiederum mit Pyridiniumchlorid in Pyridin bei 150° zum Thionaphthenderivat kondensieren. Auch die Cyclisierung des Thioäthers mit Pyridiniumchlorid in siedendem Methanol führt zum gleichen Thionaphthenderivat vom F. 109°.

Der Ringschluß von 4-Methoxy- ω -chloracetophenon in Pyridin mit Pyridiniumchlorid mit 4-Chlor-thiophenol, 4-Chlor-3,6-dimethyl-thio-

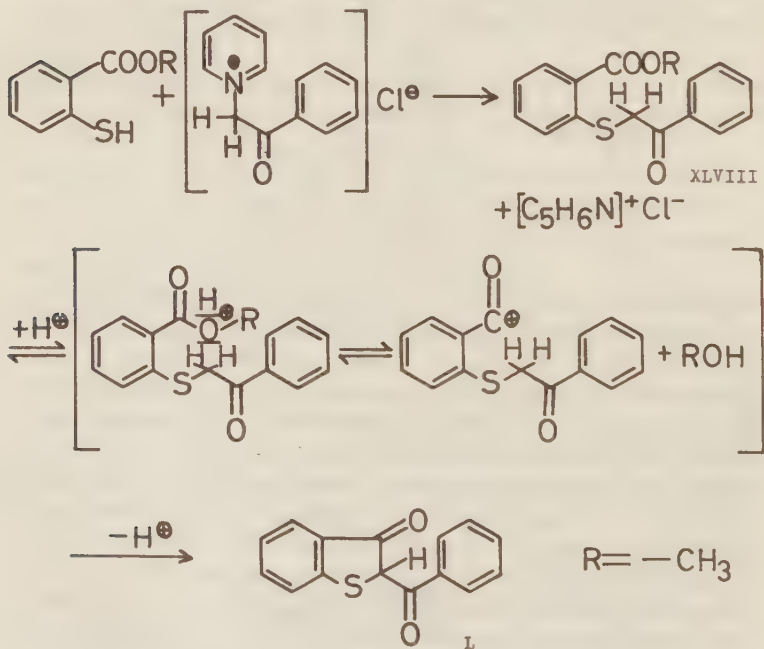
phenol und 8-Chlor-thionaphthol versagt jedoch.

Die Reaktion bleibt auf der Stufe der entsprechenden Thioäther stehen.

B) Strukturaufklärung

Aufgrund dieses widersprüchlichen Verhaltens bei der Cyclisierung der eingesetzten Thiophenolkomponenten haben wir dieses Problem neu untersucht und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gekommen: Die Tatsache, daß nur funktionelle Derivate der Thiosalicylsäure und sie selbst mit ω -Chloracetophenon, bzw. 4-Methoxy- ω -chloracetophenon zu Thionaphthenderivaten reagieren, läßt vermuten, daß bei der Cyclisierung die Carbonylgruppe der Thiosalicylsäure an der Reaktion entscheidend beteiligt ist.

Wir nehmen folgenden Verlauf der Umsetzung an:

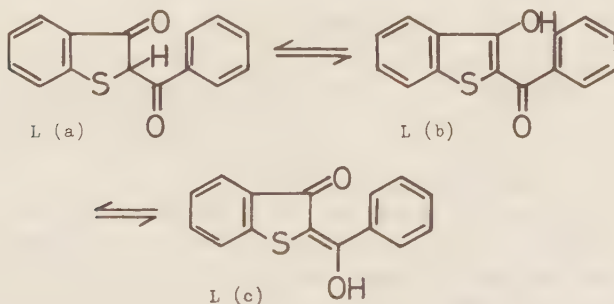


1) 2-Benzoyl-2(H)-thionaphthenon-(3) = 2-Benzoyl-3-hydroxy-thionaphthen (L):

Es müßte also nach unserer Annahme ein 2-Benzoyl-3(H)-thionaphthenon-(3) (L) entstanden sein. Dies kann so bewiesen werden:

Da die von A. Sens⁽⁷⁾ angenommene 2-Phenyl-thionaphthencarbonsäure-(7) und das von uns geforderte 2-Benzoyl-2(H)-thionaphthenon-(3) isomer miteinander sind, trägt die quantitative Elementaranalyse nicht zur Klärung der Frage bei. Der Beweis wird deshalb auf IR-spektroskopischem Weg und durch chemischen Abbau geführt.

Die Substanz L gibt eine moosgrüne Eisen(III)-chloridreaktion. Dies deutet auf das Vorhandensein einer phenolischen Hydroxylgruppe oder einer Keto-Enol-Tautomerie hin. Nur das 2-Benzoyl-2(H)-thionaphthenon-(3) (L), bzw. seine tautomeren Formen erfüllen diese Bedingung, nicht aber die 2-Phenyl-thionaphthencarbonsäure-(7) (XLIX).



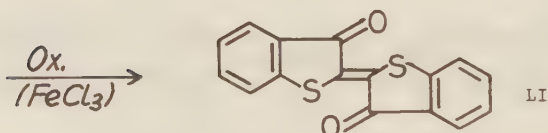
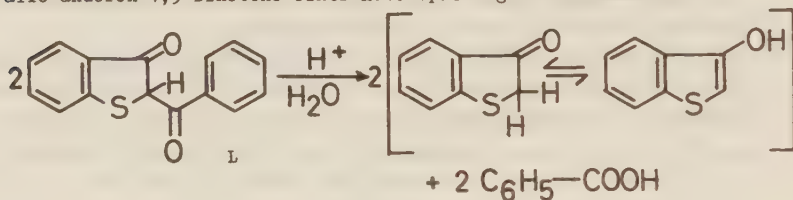
Bei der Betrachtung des IR-Spektrums (Seite 92) fällt das völlige Fehlen einer starken und breiten Bande zwischen 2500 K und 3000 K (OH-Valenzschwingung bei Carbonsäuren) und der Carbonylabsorptionsbande zwischen 1680 K und 1700 K auf, wie es für eine Aryl-carbonsäure typisch wäre⁽³⁸⁾. Dafür findet man bei 1599 K eine starke Carbonylabsorptionsbande, wie es für 1,3-Diketone, Arylketone und α,β -ungesättigte Ketone der Fall sein sollte.

Die Absorption im Gebiet von 1500 - 1600 K gleicht weitgehend derjenigen von Dibenzoylmethan und Benzoylacetone. Im Gebiet von 2500 - 3250 K ist im Spektrum eine zwar schwache, jedoch sehr breite Enolabsorption

zu erkennen. Die Enolisierung ist auch bei der Gruppierung
 -CO-CH(R)-CO- noch im vollen Umfang möglich.

Wir schließen deshalb aus dem IR-Spektrum des 2-Benzoyl-2(H)-thio-
 naphthenons-(3) (L) auf das Vorliegen einer Keto-Enol-Tautomerie auch
 im festen Zustand.

Wenn die entstandene Verbindung L das von uns behauptete 2-Benzoyl-
 2(H)-thionaphthenon-(3) (L) ist, muß es möglich sein, dasselbe wie
 alle anderen 1,3-Diketone einer Ketonspaltung zu unterwerfen:

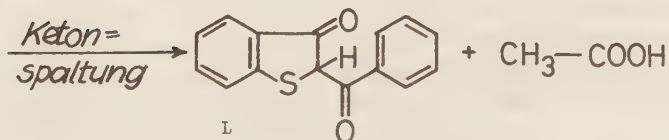
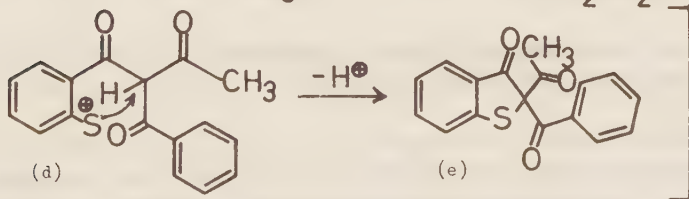
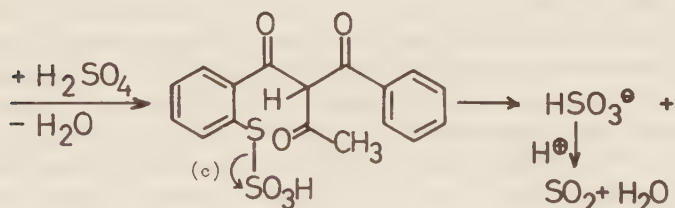
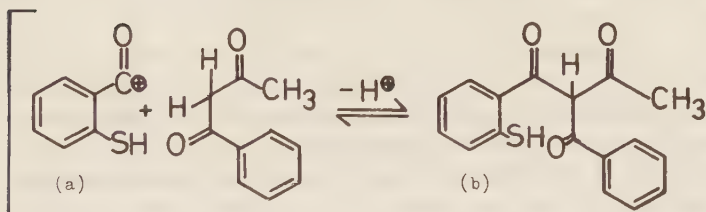
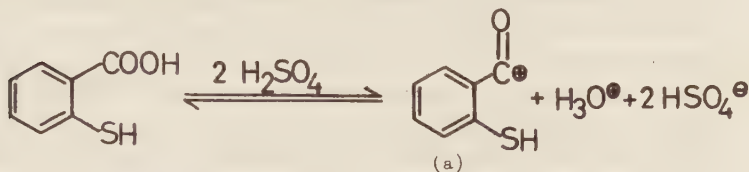


Das ist tatsächlich der Fall.

Wir haben die Verbindung L mit 2n-Schwefelsäure in 30 %iger Essigsäure
 acht Stunden gekocht (die Essigsäure dient nur als Lösungsmittel) und
 das bei der Reaktion entstandene Thioindoxyl sofort mit Eisen(III)-
 chloridlösung oxidiert. Der Thioindigo (LI) fällt sofort in Form eines
 rotviolett Pulvers aus. Man saugt ab und reinigt das Präparat durch
 Umkristallisieren aus Xylol. Der IR-spektroskopische Vergleich mit
 einer authentischen Probe zeigt deren völlige Identität mit dem von
 uns gewonnenen Präparat (Seite 94).

Als weiteren Beweis für unsere Annahme können wir anführen, daß
 S. Smiles und B. N. Ghosh⁽³⁹⁾ das 2-Benzoyl-3-hydroxy-thionaphthen (L),
 wie sie es selbst bezeichnen, auf einem anderen Wege dargestellt haben.
 Sie erhalten diese Verbindung durch Umsetzung von Thiosalicylsäure mit
 Benzoylacetone in konzentrierter Schwefelsäure, wobei die Temperatur
 innerhalb von vier Stunden langsam auf 50° gesteigert wird. S. Smiles
 und B. N. Ghosh⁽³⁹⁾ beschreiben in ihrer Veröffentlichung, daß bei der

Reaktion außerdem größere Mengen Schwefeldioxid entstehen. Wird die Temperatur auf 75° und darüber gesteigert, so entsteht Thioindigo. Wir stellen deshalb folgende Bildungsweise zur Diskussion:



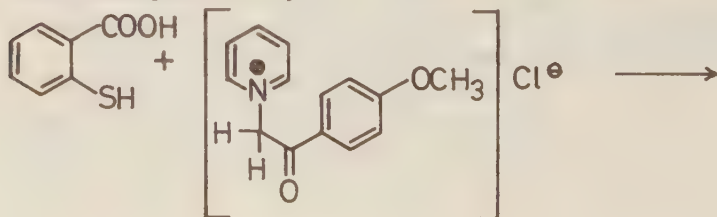
Zunächst bildet sich aus der Thiosalicylsäure das Acyliumkation (a). Dieses reagiert mit dem Benzoylacetone unter Abspaltung eines Protons an der aktivierten Methylengruppe unter -C-C-Verknüpfung zum Triketon (b). Die konzentrierte Schwefelsäure wirkt nun oxidativ auf das Zwischenprodukt (b) ein, möglicherweise über die Zwischenstufe eines Thioschwefelsäureesters (c), der dann unter Abspaltung von HSO_3^+ in ein Sulfenylkation (d) zerfällt. Sodann erfolgt der intramolekulare elektrophile Angriff des Sulfenylkations auf die -CH-Gruppe des Triketons (d) und der Ringschluß zum 2-Benzoyl-2-acetyl-thionaphthenon-(3) unter Abspaltung eines Protons. Diese Zwischenstufe (e) geht schließlich durch eine Ketonspaltung in das Endprodukt I über. Die von S. Smiles und B. N. Ghosh⁽³⁹⁾ dargestellte Verbindung ist mit dem von H. Fiebelmann und A. Sens⁽⁷⁾ gewonnenen Thionaphthenkörper völlig identisch, was durch Eisen(III)-chloridreaktion, Mischschmelzpunkt und Identität der IR-Spektren bewiesen ist.

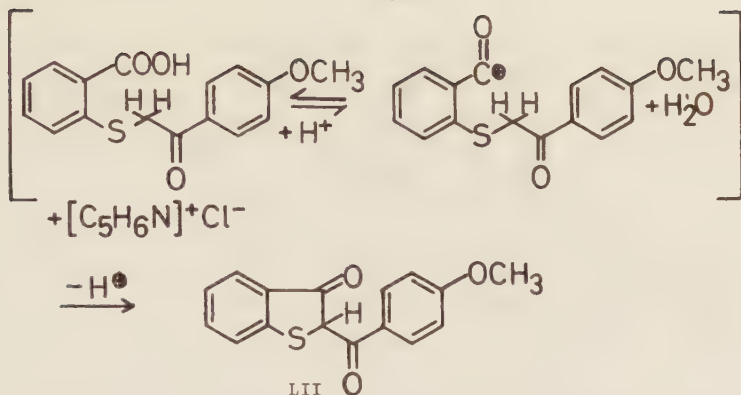
Was das bei der reduktiven Entschwefelung von 2-Benzoyl-3-hydroxy-thionaphthen (I) mit Raney-Nickel gebildete symmetrische Diphenyläthan betrifft (Seite 83), schlagen wir folgende Erklärung vor:

Bei der Reaktion mit dem Raney-Nickel wird die Benzoylgruppe abgespalten und reduziert. Dabei tritt, zumindest teilweise, an der Katalysatoroberfläche eine Dimerisierung ein und es entsteht symmetrisches Diphenyläthan. Das wahrscheinlich aus dem anderen Fragment des ursprünglichen Moleküls zu erwartende Äthylbenzol, sowie Toluol durch Reduktion der Benzoylgruppe, sind bei der Aufarbeitung verlorengegangen.

2) 2-[4-Methoxy-benzoyl]-2(H)-thionaphthenon-(3) = 2-[4-Methoxy-benzoyl]-3-hydroxy-thionaphthen (LII):

Setzt man Thiosalicylsäure, bzw. ihren Methylester und 4-Methoxy- ω -chloracetophenon in Pyridin bei 150° miteinander um, so entsteht über die Zwischenstufe des Thioäthers das 2-[4-Methoxy-benzoyl]-2(H)-thionaphthenon-(3) vom F. 113° . H. Fiebelmann und A. Sens⁽⁷⁾ geben einen Schmelzpunkt von 109° an.





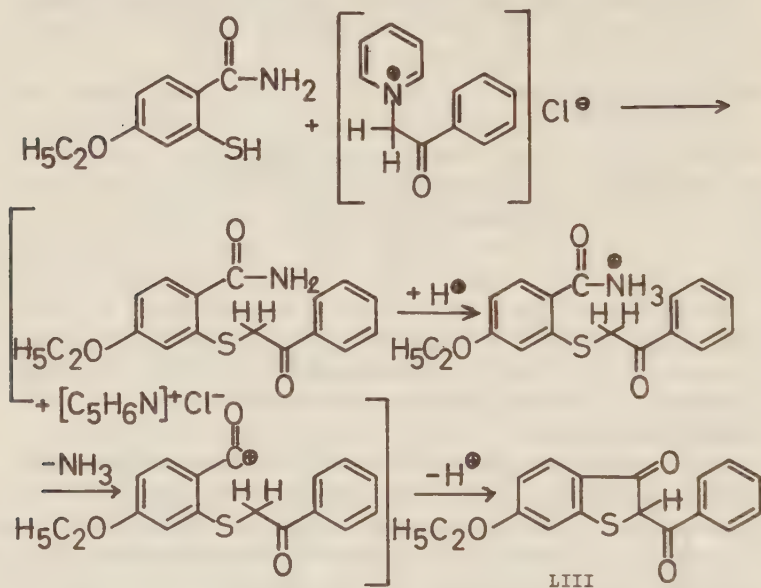
Die Substanz LII zeigt ebenfalls eine moosgrüne Eisen(III)-chloridreaktion. Sie läßt sich mit 2n-Schwefelsäure in 30 %iger Essigsäure zu Thioindoxyl abbauen und nachfolgend mit Eisen(III)-chlorid zu Thioindigo oxidieren.

Das IR-Spektrum des 2-[4-Methoxy-benzoyl]-2(H)-thionaphthenons-(3) (LII) zeigt wieder die tiefliegende Carbonylabsorptionsbande bei 1607 K, wie sie für 1,3-Diketone und Arylketone charakteristisch ist. Absorptionsbanden, die auf eine Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppierung hinweisen würden, fehlen vollständig. Über die Keto-Enol-Tautomerie gilt das schon beim 2-Benzoyl-2(H)-thionaphthenon-(3) (I) (Seite 86 - 87).

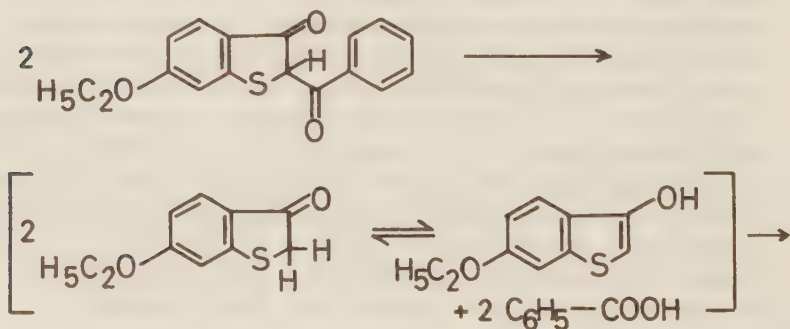
3) 6-Äthoxy-2-benzoyl-2(H)-thionaphthenon-(3) = 6-Äthoxy-2-benzoyl-3-hydroxy-thionaphthen (LIII):

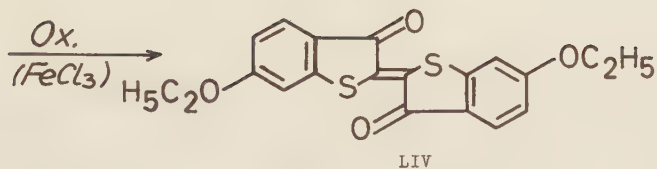
Um zu beweisen, daß die Ringschlußreaktion über ein Acyliumkation verläuft, haben wir als Thiolkomponente das 6-Carbamido-3-äthoxythiophenol ausgewählt. Bei seiner Umsetzung mit ω -Chloracetophenon in Pyridin bei 150° (Reaktionszeit 6 - 8 Stunden) entsteht über die nicht isolierte Zwischenstufe des Thioäthers unter Ammoniakabspaltung das 6-Äthoxy-2-benzoyl-2(H)-thionaphthenon-(3) (LIII) vom F. 137-138°. Die Verbindung zeigt eine moosgrüne Eisen(III)-chloridreaktion, die Absorptionsbande der Carbonylgruppe im IR-Spektrum (Seite 93) liegt, wie für ein 1,3-Diketon erwartet, bei 1600 K. Absorptionsbanden, die für die Anwesenheit einer Carboxyl- oder Carbonamidgruppe im Molekül sprächen, sind nicht vorhanden.

Für die Keto-Enol-Tautomerie gilt das schon beim 2-Benzoyl-2(H)-thionaphthenon-(3) (L) (Seite 86 -87) Gesagte.



Die Ketonspaltung in 30 %iger Essigsäure mit 2n-Schwefelsäure und anschließende Oxidation der Thioindoxylzwischenstufe mit Eisen(III)-chlorid führt zum 6,6'-Bis-[äthoxy]-thioindigo (LIV). Er bildet nach dem Umkristallisieren aus Xylol hellkarminrote Nadelchen, die bei Temperaturen über 300° unter Zersetzung schmelzen.

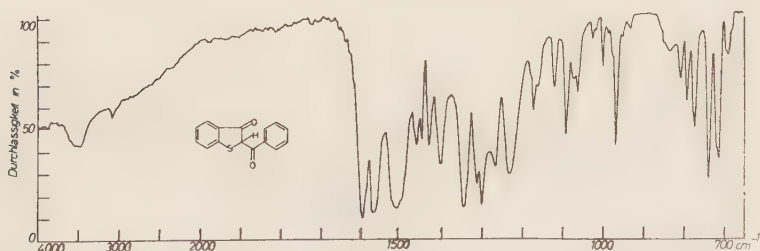




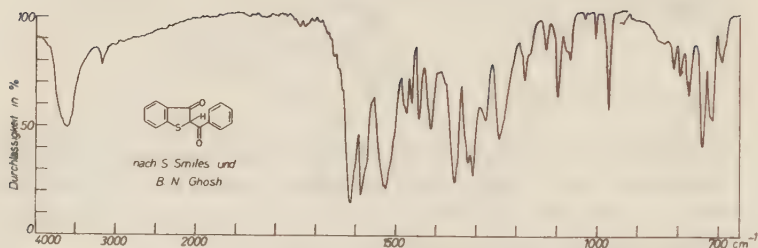
Das IR-Spektrum des 6,6'-Bis-[äthoxy]-thioindigos (Seite 94) zeigt im Bereich von 1575 - 1590 K eine starke und breite C=C-Doppelbindungsbande. Daraus läßt sich schließen, daß er in fester Form zumindest teilweise in der cis-Konfiguration vorliegt.

Damit haben wir an Hand von drei ausgewählten Beispielen zeigen können, daß die Reaktion von Thiosalicylsäure und ihren funktionellen Carbonsäurederivaten (Ester und Amid) mit ω -Chloracetophenonen in Pyridin unter den angegebenen Bedingungen zu 2-Benzoyl-2(H)-thionaphthenonen-(3) führt.

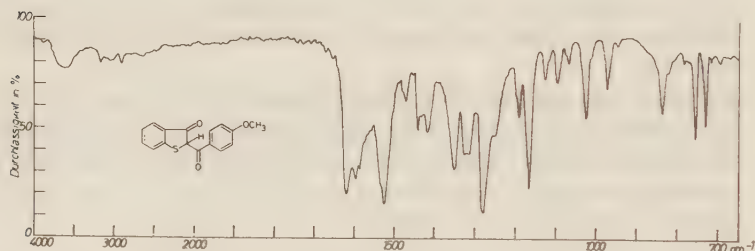
Wir nehmen an, daß bei allen diesen Ringschlußreaktionen, gleichgültig ob man von der Thiosalicylsäure oder von einem ihrer funktionellen Carbonsäurederivate ausgeht, ein Acyliumkation die entscheidende Zwischenstufe bei der Cyclisierung darstellt. Die Rolle des Pyridiniumchlorids läßt sich dabei zwanglos als die eines milden Protonendonators deuten, der die Bildung des Acyliumkations einleitet.



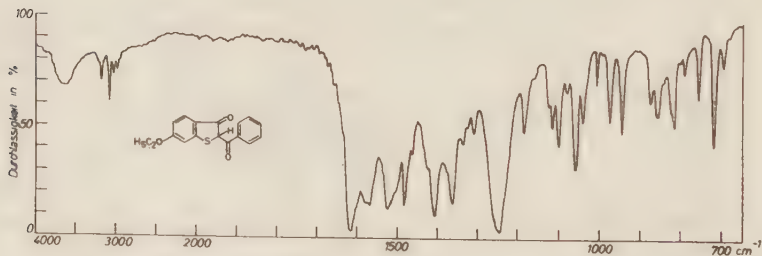
IR-Spektrum des 2-Benzoyl-2(H)-thionaphthenons-(3) (L), Darstellung nach H. Rießelmann und A. Sens⁽⁷⁾.



IR-Spektrum des 2-Benzoyl-2(H)-thionaphthenons-(3) (I), Darstellung nach S. Smiles und B. N. Ghosh⁽³⁹⁾.



IR-Spektrum des 2-[4-Methoxy-benzoyl]-2(H)-thionaphthenons-(3) (LII)



IR-Spektrum des 6-Äthoxy-2-benzoyl-2(H)-thionaphthenons-(3) (LIII)

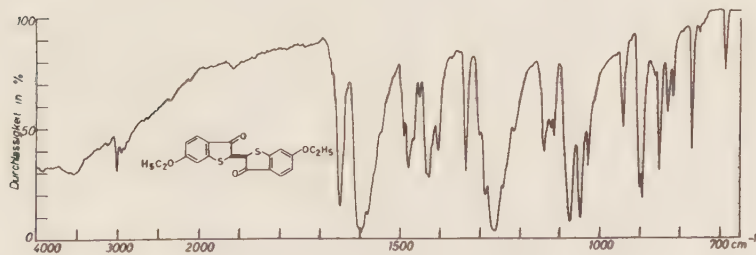
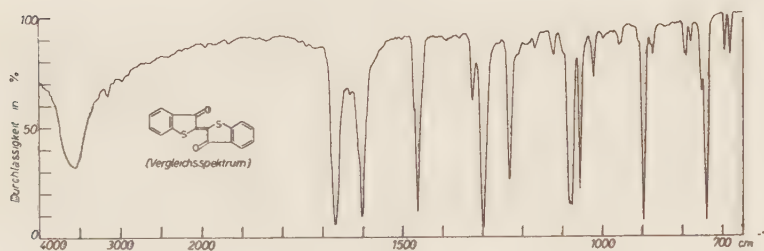
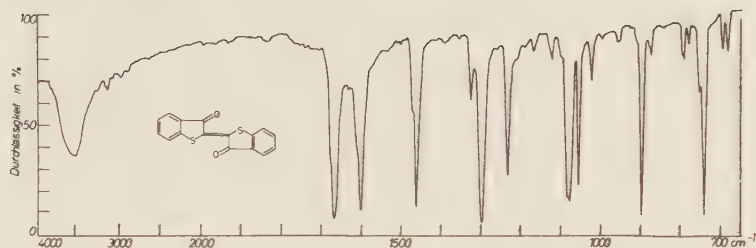


Tabelle 19

Lage der Banden in K (cm^{-1})

L	LII	LIII	Zuordnung
3080, 2930, 2850	3100, 2830	3110, 3010, 2950, 2910	$\nu_{\text{C-H}}$ arom. und aliph.
1599	1607	1600	$\nu_{\text{C=O}}$ in 1,3-Diketo- nen (enolisiert)
1569	1585, 1573	1551	$\nu_{\text{C=C}}$
1514, 1463, 1415, 1432	1513, 1464, 1434	1512, 1495, 1473, 1453	aromat. (+ CH_2 -Def.)
1404 1347, 1314 1301 1269, 1233 1173	1411 1345, 1320 1306	1415, 1397 1353, 1327 1302	+ + + + +
	1273, 1244	1240	C-O-C-Valenzschw.
1163	1185	1180	+
	1158		C-O-C-Valenzschw.
1122, 1094 1076, 1063 1027, 1001 968, 835	1120, 1090 1063 1020 967, 943	1119, 1110, 1094 1074, 1053 1036, 1002 968, 940 870, 853	+ + + + +
808, 792, 771, 738, 712, 695, 690	834, 791, 751, 729, 716, 694	811, 786, 752, 715, 692	C-H-Def. von arom. Wasserstoff

+) nicht zugeordnet

L = 2-Benzoyl-2(H)-thionaphthenon-(3)

LII = 2- 4-Methoxy-benzoyl-2(H)-thionaphthenon-(3)

LIII = 6-Äthoxy-2-benzoyl-2(H)-thionaphthenon-(3)

Tabelle 19, Fortsetzung

Lage der Banden in K (cm^{-1})

LI	LIV	Zuordnung
3090	3000, 2950, 2910	$\nu_{\text{C-H}}$ aromat. und aliphat.
1654	1643	$\nu_{\text{C=O}}$
1587	1590, 1575	$\nu_{\text{C=C}}$ konj.
1494, 1461, 1453	1545, 1486, 1473, 1461, 1446, 1422, 1400	aromat. (+ aliphat. Def.)
1320, 1292	1340, 1296, 1283	+ +
—	1260	C-O-C-Valenzschw.
1225 1185, 1163	1238, 1210	+ +
—	1136, 1120, 1111	C-O-C-Valenzschw.
1117 1072, 1050, 1018 954, 948 893, 870	1072, 1045, 1026 938 898, 890	+ + + + +
794, 788, 777, 748, 693, 680	848, 827, 814, 766, 683	C-H-Def. von aromat. Wasserstoff

+) nicht zugeordnet

LI = Thioindigo

LIV = 6,6'-Bis-[äthoxy]-thioindigo

Experimenteller Teil.

I. Hinweise zur Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1) 2-Chlor-benzochinon-(1,4) (VII)

Diese Verbindung haben wir nach einer Vorschrift von J. Conant und L. F. Fieser⁽¹⁷⁾ aus 2-Chlor-hydrochinon⁽¹⁶⁾ durch Oxidation mit Kaliumdichromat dargestellt. Ausbeute 84 % d. Th. F. 57°.

2) 2,3-Dichlor-benzochinon-(1,4) (VIII)

Die Darstellung erfolgt nach einer Vorschrift von J. Conant und L. F. Fieser⁽¹⁹⁾.

40 g Hydrochinon werden in 200 ml Eisessig suspendiert und bei 40° (Temperaturkontrolle mit Innenthermometer!) mit Chlor behandelt, bis die Lösung 33 g aufgenommen hat (30 % Überschuß). Beim Abkühlen fällt nur sehr wenig kristallines Material aus, deshalb wird die Lösung im Vakuum eingeeengt. Der Kristallbrei wird in heißem Wasser aufgelöst und heiß abfiltriert, um eine kleine Menge Tetrachlorhydrochinon abzutrennen.

Das Filtrat wird mit Tierkohle aufgeköcht und heiß filtriert. Es scheiden sich beim Erkalten 28 g rosafarbene Kristalle vom F. $130-139^{\circ}$ ab, die bei 100° Kristallwasser verlieren. Man kristallisiert aus Benzol um. Man erhält 19,5 g farblose Kristalle vom F. 143° . Ausbeute. an reinem 2,3-Dichlor-hydrochinon 30 % d. Th.

Steigt die Temperatur bei der Chlorierung von Hydrochinon wesentlich über 40° , so erhält man 2,5-Dichlor-hydrochinon.

Die Oxidation des 2,3-Dichlor-hydrochinons zum Chinon kann mit Braunstein in 2n Schwefelsäure und anschließender Wasserdampfdestillation durchgeführt werden (T. H. Clark⁽²⁰⁾). Ausbeute 88 % d. Th.

Schneller, einfacher und mit ca. 95%iger Ausbeute läßt sich das 2,3-Dichlor-hydrochinon zum entsprechenden Chinon oxidieren, wenn man analog einer Vorschrift zur Darstellung von Benzochinon-(1,4) aus Hydrochinon verfährt⁽²¹⁾.

Das 2,3-Dichlor-benzochinon-(1,4) kristallisiert aus Äthanol in langen, hellgelben Nadeln vom F. $100-101^{\circ}$.

3) 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX)

Das 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) wird nach einer Vorschrift von B. F. Cain⁽²²⁾ dargestellt.

Eine Suspension von 250 g Hydrochinon in 1,25 l konzentrierter Salzsäure wird schnell gerührt, während 189,5 g feingepulvertes Kaliumchlorat portionsweise hinzugefügt werden, sodaß die Temperatur zwischen 40-45° bleibt.

Nach 12-stündigem Stehen bei 0° wird das 2,5-Dichlor-hydrochinon abgesaugt und in verdünnter Schwefelsäure, die aus 1,5 l Wasser und 170 ml konzentrierter Schwefelsäure bereitet wird, suspendiert und unter Rühren und Kühlen tropfenweise mit einer Lösung von 380 g Natriumdichromat in 200 ml Wasser versetzt. Das 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (238 g) kristallisiert aus Äthanol in gelben Prismen vom F. 158-160°. Ausbeute 47 % d. Th.

4) 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) (X)

Die beste Darstellungsmethode für diese Verbindung ist die Oxidation von 2,4,6-Trichlor-phenol mit Chromtrioxid in Eisessig nach K. Kehrmann und F. Tissler⁽²³⁾.

Man löst 120 g Chromtrioxid in der eben hinreichenden Menge Wasser, vermischt mit dem doppelten Volumen Eisessig und gibt diese Lösung tropfenweise zu einer Lösung von 200 g 2,4,6-Trichlor-phenol in Eisessig, wobei die Temperatur auf 30-40° gehalten wird (gut kühlen!). Eine Viertelstunde nach Beendigung des Zutropfens verdünnt man mit Wasser, wodurch das 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) gefällt wird. Man erhält gelbe Kristalle aus Ligroin oder Benzol, Prismen aus Äthanol oder Eisessig. F. 120-121°, Ausbeute 39 % d. Th.

5) Succinylobernsteinsäurediäthylester

Diese Verbindung kann nach der Methode von H. Liebermann⁽³³⁾ aus Bernsteinsäurediäthylester in ca. 50%iger Ausbeute hergestellt werden.

6) 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester (XXXVII)

Darstellung aus Succinylobernsteinsäurediäthylester nach der Methode von A. Hantzsch und A. Zeckendorf⁽¹⁸⁾. Ausbeute ca. 30-40 % d. Th.

7) 2,5-Dibrom-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester (XXXVIII)

Darstellung aus Succinylobernsteinsäurediäthylester nach der Methode von A. Stieglitz⁽³⁴⁾. Ausbeute ca. 80 % d. Th.

8) Phenacylmercaptan⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾

a) 10 g Ätznatron (0,25 Mol) werden in 50 ml Wasser gelöst. Unter Kühlung auf -5° leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. In diese wäßrige Lösung läßt man unter Rühren und Kühlung auf -10° bis -15° eine Lösung von 38 g ω -Chloracetophenon in 350 ml Methanol langsam zutropfen. Im Reaktionsgefäß scheiden sich feste Bestandteile ab. Nach Beendigung der Reaktion saugt man vom Ausgefallenen ab und wäscht mit Wasser gut aus. Im Filtrat scheidet sich das Reaktionsprodukt als Öl ab. Man nimmt in 400 ml Wasser auf, säuert mit verdünnter Salzsäure an und trennt das Öl von der wäßrigen Phase ab. Man trocknet kurz mit wasserfreiem Natriumsulfat, filtriert ab und destilliert im Hochvakuum unter Stickstoff. Ausbeute 21 g = 56 % d. Th. $Kp. 0,35 \text{ } 84^{\circ}$.

b) 37 g (0,19 Mol) Phenacylacetylsulfid werden mit 200 ml 1n Salzsäure vier Stunden am Rückfluß erhitzt. Das Phenacylmercaptan scheidet sich als schwach gelblich gefärbtes Öl ab. Das Reaktionsgemisch wird mit Kochsalz gesättigt und nach dem Abkühlen ausgeäthert. Die Ätherlösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird unter Stickstoff im Ölvakuum destilliert. Reines Phenacylmercaptan schmilzt bei 23° und geht bei 84° bei 0,35 mm Hg als farblose Flüssigkeit über. Man erhält 13 g Phenacylmercaptan, das sind 45 % d. Th.

9) Phenacylacetylsulfid⁽⁴¹⁾

20 g (0,25 Mol) Pyridin werden mit 15,2 g (0,2 Mol) Thioessigsäure gemischt und unter Rühren und Kühlung portionsweise mit 31 g (0,2 Mol) ω -Chloracetophenon versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht stehen gelassen, dann mit reichlich Wasser versetzt, um überschüssiges Pyridin und Pyridiniumchlorid auszuwaschen. Man saugt ab und wäscht mit Wasser nach. Man erhält 37 g farblose Kristalle vom F. 37° . Ausbeute 95 % d. Th.

Die Verbindung kann aus Methanol umkristallisiert werden.

10) Thiosalicylsäuremethylester

Den Thiosalicylsäuremethylester haben wir aus Thiosalicylsäure in Anlehnung an eine Vorschrift von L. Gattermann⁽⁴²⁾ dargestellt.

11) 3-Methoxy-thiophenol, m-Thioanisol

Die Darstellung des 3-Methoxy-thiophenols erfolgt durch Umsetzung von diazotiertem m-Anisidin mit Alkalixanthogenat und darauffolgender Spaltung des Xanthogensäureesters nach einer Vorschrift von F. Mauthner⁽⁴³⁾. Die Verbindung bildet ein farbloses Öl, Kp. 224-225°.

12) Natriumphenolat

Zur Darstellung von wasserfreiem Natriumphenolat geben N. Kornblum und A. P. Lurie⁽⁴⁴⁾ folgende Vorschrift an:

zu 96 g (1,02 Mol) Phenol, gelöst in möglichst wenig Methanol (100 - 200 ml) gibt man 40 g (1,0 Mol) Ätznatron, gelöst in möglichst wenig 85%igem, wäßrigem Methanol (200 - 300 ml). Der Kolben wird mit Stickstoff geflutet und die Lösung an einem Rotationsverdampfer bei 50° im Vakuum zur Trockne eingedampft. Restliches Lösungsmittel und überschüssiges Phenol werden durch Erhitzen des Pulvers bei 60° und 1 mm Hg entfernt (12 - 24 Stunden). Ausbeute 115 g = 99 % d. Th.

13) Glycinäthylester

Das dafür als Ausgangsmaterial benötigte Glycinäthylesterhydrochlorid stellt man nach der Methode von C. Harries und M. Weiß⁽⁴⁵⁾ dar. Ausbeute 67 % d. Th.

Glycinäthylester: In einem 11-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, KPG-Rührer und Trockenrohr (Ätzkalifüllung) werden 139 g (1 Mol) Glycinäthylesterhydrochlorid in 500 ml absolutem Äther suspendiert. Unter Rühren wird in die auf -10° gekühlte Suspension über Ätzkali getrocknetes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Die ätherische Lösung des Glycinäthylesters wird vom abgeschiedenen Ammoniumchlorid abdekantiert und der Rückstand zweimal mit wenig absolutem Äther gewaschen. Die Ätherlösungen werden vereinigt und das Lösungsmittel bei Normaldruck über eine kleine Vigreuxkolonne abgezogen. Der zurückbleibende Glycinäthylester wird im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert. Ausbeute 64 g = 63 % d. Th., Kp.₁₃ 42-46°.

14) (N-Methyl)-glycinäthylester, Sarcosinäthylester

Diese Verbindung wird in Analogie zum Glycinäthylester dargestellt.
Ausbeute ca. 60 % d. Th., Kp.₁₃ 50-54°.

II. Substituierte Benzochinone-(1,4)

1) 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I)

8,64 g Benzochinon-(1,4) werden in 50 ml Methanol heiß gelöst und durch Schütteln in einer Kältemischung wieder fein verteilt gefällt. Dazu gibt man 4,40 g Thiophenol (2 Mol Chinon auf 1 Mol Thiophenol) in 25 ml Methanol von -10°.

Das Chinon geht schnell unter Selbsterwärmung mit dunkler Farbe in Lösung und alsbald fällt das 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) in schönen orangefarbenen Kristallen aus. Dann mischen sich schwarze Kristalle eines Chinhydrons bei. Nach einigem Stehen gibt man 100 ml Wasser hinzu, worauf die schwarzen Kristalle verschwinden und die Menge der abgeschiedenen Thioverbindung sich vermehrt. Man saugt ab und wäscht mit Wasser aus. Das bei 112-113° schmelzende Rohprodukt - 8,64 g = 97 % d. Th. - ist nahezu rein. Durch Kristallisation aus Benzin vom Siedebereich 100-110° erhöht sich der Schmelzpunkt auf 114°. Die Substanz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich, in Petroläther schwer löslich.

DC: Laufmittel Benzol

4,035 mg Substanz	9,876 mg CO ₂	1,393 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₈ O ₂ S	Ber. C 66,64	H 3,73
(216,25)	Gef. 66,80	3,86

2) 2-[4-Chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (II)

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt in der gleichen Weise wie unter II/1 angegeben.

Angewandte Mengen: 8,64 g (0,08 Mol) Benzochinon-(1,4)

5,78 g (0,04 Mol) 4-Chlor-thiophenol

Man erhält 8,9 g eines dunkelroten Rohproduktes, das aus drei Komponenten besteht:

2-[4-Chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4),
2,5-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) und
2,6-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4).

Die Isolierung des reinen Monosubstitutionsprodukts gelingt nur durch eine chromatographische Trennung mit Benzol an einer Kieselgelsäule.

Dazu schlämmt man 100 g Kieselgel mit Benzol in eine kleine Chromatographiersäule (Innendurchmesser 2 cm) ein und trägt 1 g des in möglichst wenig Benzol gelösten Gemisches auf. Man entwickelt die Säule mit Benzol. Als erste Fraktion wird das 2,6-Disubstitutionsprodukt aufgefangen, dann das 2,5-Isomere und als dritte Fraktion das gewünschte 2-[4-Chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4). Das Benzol wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man aus 1 g Gemisch etwa 500 mg reines Monosubstitutionsprodukt. Die dünn-schichtchromatographische Kontrolluntersuchung zeigt, daß das 2-[4-Chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) völlig rein ist. Aufgrund der chromatographischen Trennung nehmen wir an, daß die Verbindung II zu etwa 50 % entstanden ist. Rote Kristalle, F. 105°. DC: Laufmittel Benzol

4,235 mg Substanz	8,958 mg CO ₂	1,104 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₇ O ₂ ClS	Ber. C 57,49	H 2,82
(250,71)	Gef. 57,73	2,91

3) 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4) (III)

Zu einer Suspension von 5,4 g (0,05 Mol) Benzochinon-(1,4) in 40 ml Methanol läßt man unter Rühren eine Lösung von 3,1 g (0,025 Mol) Benzylmercaptan in 20 ml Methanol bei Raumtemperatur langsam zutropfen. Die Reaktionslösung färbt sich unter geringer Erwärmung dunkelbraun und es fallen nach kurzer Zeit schwarzgrüne Kristalle aus. Durch Erhitzen auf ca. 50° verschwindet das Chinhydron wieder und man erhält rote Kristalle. Man saugt den Niederschlag ab. Durch Zugabe von Wasser zum Filtrat fällt man das restliche 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4). Nach dem Umkristallisieren aus Methanol oder Äthanol erhält man hellrote Kristalle vom F. 120°.

Ausbeute 5,3 g = 92 % d. Th.

DC: Laufmittel Benzol

4,848 mg Substanz	12,037 mg CO ₂	1,933 mg H ₂ O	
3,446 mg Substanz	1,495 ml J ₂	0,02 norm.	
C ₁₃ H ₁₀ O ₂ S	Ber. C 67,75	H 4,38	S 13,92
(230,28)	Gef. 67,76	4,46	13,91

4) 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) (IV)

Die Verbindung wird nach II/1 dargestellt.

Angewandte Mengen: 10 g (0,09 Mol) Benzochinon-(1,4), in 60 ml Methanol suspendiert.

7,4 g (0,05 Mol) Phenacylmercaptan in 45 ml Methanol gelöst.

Das 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) bildet nach dem Umkristallisieren aus Äthanol braunrote Kristalle vom F. 155°.

Ausbeute 12 g = 95 % d. Th.

4,698 mg Substanz	11,158 mg CO ₂	1,755 mg H ₂ O	
3,491 mg Substanz	1,400 ml J ₂	0,02 norm.	
C ₁₄ H ₁₀ O ₃ S	Ber. C 65,10	H 3,91	S 12,42
(258,29)	Gef. 64,94	4,18	12,86

5) 2-Phenacylmercapto-hydrochinon (IVa)

8,5 g (0,03 Mol) 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) (IV) werden in 75 ml Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 8,5 g (0,04 Mol) Natriumdithionit in 70 ml Wasser versetzt. Man schüttelt 5 Minuten lang; dabei wird das Reaktionsgemisch farblos. Das ausgefallene 2-Phenacylmercapto-hydrochinon wird abgesaugt und aus natriumdithionithaltigen Wasser umkristallisiert. Man erhält 4,5 g farblose Nadeln vom F. 138°. Ausbeute 53 % d. Th. Diese Verbindung ist bereits von H. Fieselmann und K. Schielmann dargestellt worden. Deshalb haben wir auf eine Elementaranalyse verzichtet. Die Molekulargewichtsbestimmung ergibt 275 ME (ber. 260,3).

6) 2-Phenoxy-benzochinon-(1,4) (V)

Diese Verbindung haben wir aus Brenzkatechin-monomethyläther nach der Methode von H. E. Ungnade und K. T. Zilch⁽¹⁴⁾ dargestellt.

7) 2-Methoxy-benzochinon-(1,4) (VI)

Das 2-Methoxy-benzochinon-(1,4) kann aus Vanillin über 2-Methoxyhydrochinon⁽¹⁵⁾ dargestellt werden⁽¹⁶⁾.

8) 2,3-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XI)

a) In einem 500 ml - Dreihalskolben, der mit Rührer, Trockenrohr, Gaszuleitung und Tropftrichter mit Druckausgleich versehen ist, werden 8,85 g (0,05 Mol) feingepulvertes 2,3-Dichlor-benzochinon-(1,4) (VIII) in 300 ml abs. Methanol suspendiert.

Zu dieser Suspension läßt man eine unter Stickstoff frisch bereitete Lösung von 8,2 g (0,1 Mol) wasserfreiem Natriumacetat und 11,0 g (0,1 Mol) Thiophenol in 100 ml abs. Methanol unter Rühren bei Raumtemperatur zutropfen. Dabei arbeitet man in einer Stickstoffatmosphäre. Die Suspension färbt sich dunkelbraun, das 2,3-Dichlor-benzochinon-(1,4) geht in Lösung und am Schluß der schwach exothermen Reaktion fällt eine geringe Menge Kochsalz aus.

Man zieht das Lösungsmittel im Rotationsvakuumverdampfer ab, wäscht den Rückstand zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser aus und trocknet ihn im Vacuumexsiccator über Calciumchlorid.

Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Methylcyclohexan erhält man dunkelbraune Kristalle vom F. 170°. Ausbeute 8,4 g = 52 % d. Th.

b) In einem 500 ml - Dreihalskolben, der mit Rührer, Trockenrohr, Gaszuleitung und Tropftrichter mit Druckausgleich versehen ist, werden 8,85 g (0,05 Mol) VIII (feingepulvert) in 300 ml abs. Methanol suspendiert. Dazu läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 13,2 g (0,1 Mol) Natriumthiophenolat in 100 ml abs. Methanol unter Stickstoff zutropfen.

Die Natriumthiophenolatlösung wird in folgender Weise hergestellt: Zu einer aus 2,3 g (0,1 Mol) Natrium und 50 ml abs. Methanol frisch bereiteten Natriummethylatlösung gibt man eine Lösung von 11,0 g (0,1 Mol) Thiophenol in 50 ml abs. Methanol. Um eine Autoxidation des Thiophenols zu verhindern, wird zweckmäßig unter Stickstoff gearbeitet. Reaktionsverlauf, Aufarbeitung und Ausbeute wie unter II/8a.

DC: Laufmittel Benzol.

4,844 mg Substanz	11,821 mg CO ₂	1,601 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₂ O ₂ S ₂	Ber. C 66,64	H 3,73
(324,41)	Gef. 66,60	3,69

9) 2,5-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII)

Das 2,5-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII) wird in Analogie zu der unter II/8a, bzw. II/8b angegebenen Vorschrift aus 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) dargestellt.

Angewandte Mengen: 17,7 g (0,1 Mol) IX, suspendiert in 500 ml abs. Methanol.

16,4 g (0,2 Mol) wasserfreies Natriumacetat und 22,0 g (0,2 Mol) Thiophenol, zusammen in 200 ml abs. Methanol gelöst.

bzw.: 17,7 g (0,1 Mol) IX, suspendiert in 500 ml abs. Methanol.

26,4 g (0,2 Mol) Natriumthiophenolat, gelöst in 200 ml abs. Methanol.

Mit leicht exothermer Reaktion färbt sich die gelbe Lösung (Suspension) des Dichlorchinons sofort bei Zugabe der Thiolkomponente rot und ein orangeroter Niederschlag fällt aus. Man saugt ab, wäscht zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser nach und trocknet im Vakuumexsiccator über Calciumchlorid. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Methylcyclohexan bildet XII orangefarbene Nadeln vom F. 254⁰.

Die Ausbeute beträgt nach beiden Vorschriften 25,9 g = 74 % d. Th.

DC: Laufmittel Benzol.

4,230 mg Substanz	10,354 mg CO ₂	1,463 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₂ O ₂ S ₂	Ber. C 66,64	H 3,73
(324,41)	Gef. 66,80	3,87

10) 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XIII)

Das 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XIII) wird in Analogie zu der unter II/8a, bzw. II/8b angegebenen Vorschrift aus 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) (X) dargestellt.

Angewandte Mengen: 8,85 g (0,05 Mol) X, suspendiert in 300 ml
abs. Methanol.

8,2 g (0,1 Mol) wasserfreies Natriumacetat und
11,0 g (0,1 Mol) Thiophenol, zusammen in 100 ml
abs. Methanol gelöst.

bzw.: 8,85 g (0,05 Mol) X, suspendiert in 300 ml
abs. Methanol.

13,2 g (0,1 Mol) Natriumthiophenolat, gelöst in
100 ml abs. Methanol.

Das 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XIII) fällt aus der
Reaktionslösung als dunkelrot gefärbter Niederschlag aus.

Zur Entfernung des beigemengten Kochsalzes wäscht man mit Wasser und
trocknet den Niederschlag anschließend im Vakuumexsiccator über
Calciumchlorid. XIII bildet nach dem Umkristallisieren aus Eisessig
und Methylcyclohexan tiefrote Kristalle vom F. 221°.

Die Ausbeute beträgt nach beiden Vorschriften 9,9 g = 61 % d. Th.

DC: Laufmittel Benzol.

4,145 mg Substanz	10,130 mg CO ₂	1,467 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₂ O ₂ S ₂	Ber. C 66,64	H 3,73
(324,41)	Gef. 66,70	3,96

11) 2,3-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XIV)

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt in Analogie zu Vorschrift
II/8b aus 2,3-Dichlor-benzochinon-(1,4) (VIII) und 4-Chlor-natrium-
thiophenolat.

Angewandte Mengen: 8,85 g (0,05 Mol) VIII, in 300 ml abs. Methanol
suspendiert.

16,7 g (0,1 Mol) 4-Chlor-natriumthiophenolat,
gelöst in 100 ml abs. Methanol

Die dunkelbraune Reaktionslösung enthält XIV in gelöster Form.

Man zieht das Lösungsmittel im Rotationsvakuumverdampfer ab, wäscht
den Rückstand zur Entfernung von Kochsalz mit Wasser und trocknet.

Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Methylcyclohexan erhält
man XIV als olivbraunes Kristallpulver vom F. 154°.

Ausbeute 11,3 g = 57 % d. Th.

DC: Laufmittel Benzol.

4,335 mg Substanz	8,644 mg CO ₂	1,125 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₀ O ₂ Cl ₂ S ₂	Ber. C 54,97	H 2,56
(393,32)	Gef. 54,38	2,90

12) 2,5-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XV)

Die Darstellung von XV erfolgt in Analogie zur Vorschrift II/8b aus 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) und 4-Chlor-natriumthiophenolat. Angewandte Mengen: 8,85 g (0,05 Mol) IX, suspendiert in 300 ml abs. Methanol.

16,7 g (0,1 Mol) 4-Chlor-natriumthiophenolat,
gelöst in 100 ml abs. Methanol

XV fällt als roter Niederschlag aus der Reaktionslösung aus. Man saugt ab, wäscht den Niederschlag mit Wasser und trocknet ihn über Calciumchlorid. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Methylcyclohexan bildet XV orangerote Kristalle vom F. 290°.

Ausbeute 15,3 g = 78 % d. Th.

DC: Laufmittel Benzol

4,635 mg Substanz	9,391 mg CO ₂	1,208 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₀ O ₂ Cl ₂ S ₂	Ber. C 54,97	H 2,56
(393,32)	Gef. 55,30	2,91

13) 2,6-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XVI)

XVI wird in Analogie zur Vorschrift II/8b aus 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) (X) und 4-Chlor-natriumthiophenolat dargestellt.

Angewandte Mengen: 8,85 g (0,05 Mol) X, suspendiert in 300 ml abs. Methanol.

16,7 g (0,1 Mol) 4-Chlor-natriumthiophenolat,
gelöst in 100 ml abs. Methanol.

XVI fällt als tiefroter Niederschlag aus der Reaktionslösung aus. Man saugt ab, wäscht den Niederschlag mit Wasser und trocknet ihn über Calciumchlorid. Man erhält XVI nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Methylcyclohexan in Form dunkelroter Kristalle vom F. 231°. Ausbeute 12,7 g = 65 % d. Th.

DC: Laufmittel Benzol

4,644 mg Substanz	9,371 mg CO ₂	1,216 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₀ O ₂ Cl ₂ S ₂	Ber. C 54,97	H 2,56
(393,32)	Gef. 55,07	2,93

14) 2,5-Bis-[3-methoxy-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XVII)

Diese Verbindung stellt man in Analogie zur Vorschrift II/8b dar.

Angewandte Mengen: 8,85 g (0,05 Mol) 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX),
suspendiert in 300 ml abs. Methanol.

16,2 g (0,1 Mol) 3-Methoxy-natriumthiophenolat,
gelöst in 100 ml abs. Methanol.

XVII fällt aus der Reaktionslösung als roter Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet über Calciumchlorid.

Nach dem Umkristallisieren aus Anisol bildet XVII leuchtend rote Kristalle vom F. 209°. Ausbeute 14,6 g = 76 % d. Th.

DC: Laufmittel Benzol

4,166 mg Substanz	9,588 mg CO ₂	1,630 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₁₆ O ₄ S ₂	Ber. C 62,49	H 4,20
(384,41)	Gef. 62,81	4,37

15) 2,5-Bis-[methoxy]-benzochinon-(1,4) (XVIII)

In einem 500 ml - Dreihalskolben, der mit Rührer, Trockenrohr und Tropftrichter mit Druckausgleich versehen ist, werden 8,85 g (0,05 Mol) 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) in 300 ml abs. Methanol suspendiert. Dazu läßt man unter Eiskühlung eine frisch bereitete Natriummethylatlösung zutropfen. Diese Lösung bereitet man sich durch Auflösen von 2,3 g (0,1 Mol) Natrium in 100 ml abs. Methanol.

Die Reaktionslösung färbt sich braun und das 2,5-Dichlor-benzochinon (IX) geht in Lösung. XVIII fällt im Verlauf der Reaktion als gelber Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet über Calciumchlorid. Nach dem Umkristallisieren aus Anisol bildet XVIII gelbe Kristalle vom F. 270-280°(Z.). Ausbeute 7,7 g = 92 % d. Th.

DC: Laufmittel Benzol : Chloroform = 1 : 1

4,289 mg Substanz	9,019 mg CO ₂	1,845 mg H ₂ O
C ₈ H ₈ O ₄	Ber. C 57,14	H 4,80
(168,15)	Gef. 57,39	4,81

16) 2,5-Bis-[methoxy]-benzochinon-(1,4) (XVIII) durch nucleophilen Austausch an 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XIX)

In einem 100 ml - Dreihalskolben mit Rührer und Trockenrohr werden 2,9 g (0,01 Mol) 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XIX) in 50 ml abs. Methanol suspendiert. Dazu gibt man als Austauschkatalysator 0,5 g trockenes, feingepulvertes Natriumphenolat und rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur.

Der nach dieser Zeit abgesaugte Niederschlag ist sehr reines 2,5-Bis-[methoxy]-benzochinon-(1,4) (XVIII). XIX ist völlig verschwunden. Man wäscht mit wenig abs. Methanol und kristallisiert aus Anisol um. XVIII bildet danach gelbe Kristalle vom F. 270-280° (Z.).

Ausbeute 1,6 g = 95 % d. Th.

Die Identität dieser Verbindung mit dem in Abschnitt II/15 dargestellten Produkt ist durch Schmelzpunkt, dünnenschichtchromatographischen Vergleich und IR-Spektrum sichergestellt.

17) 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XIX)

In einem 500 ml - Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr werden 8,85 g 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (IX) in 200 ml abs. Tetrahydrofuran suspendiert. Dazu läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 11,6 g (0,1 Mol) Natriumphenolat⁽⁴⁴⁾ in 100 ml abs. Tetrahydrofuran zutropfen.

Das 2,5-Bis-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) fällt im Verlauf der schwach exothermen Reaktion als kristalliner Niederschlag aus.

Nach dem Umkristallisieren aus Anisol bildet XIX gelbe Kristalle vom F. 234-235°. Ausbeute 11 g = 75 % d. Th.

DC: Laufmittel Benzol : Chloroform = 1 : 1

4,180 mg Substanz	11,241 mg CO ₂	1,609 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₂ O ₄	Ber. C 73,72	H 4,12
(292,27)	Gef. 73,39	4,30

18) 2,3,5,6-Tetra-[phenoxy]-benzochinon-(1,4) (XX)

Verfährt man, wie unter II/17 beschrieben und setzt 8,85 g (0,05 Mol) 2,6-Dichlor-benzochinon-(1,4) (X) als Chinonkomponente ein, so erhält man eine dunkelrote Lösung. Nach dem Abziehen des Tetrahydrofurans hinterbleibt ein zähes, dunkelrotes Öl, aus dem sich durch mehrmaliges

Umkristallisieren aus Eisessig und Methylcyclohexan eine geringe Menge (ca. 0,5 g) hellroter Kristalle vom F. 234-237° gewinnen lassen.

DC: Laufmittel Benzol : Chloroform = 1 : 1

4,042 mg Substanz	11,204 mg CO ₂	1,613 mg H ₂ O
C ₃₀ H ₂₀ O ₆	Ber. C 75,62	H 4,23
(476,49)	Gef. 75,65	4,46

Massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung:

Gefundene Massenzahl 476 (477).

19) α , β -Bis-[phenylmercapto]-maleinsäureanhydrid (XXI)

In einem 500 ml - Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflußkühler, Trockenrohr und Tropftrichter mit Druckausgleich, werden 8,35 g (0,05 Mol) α , β -Dichlor-maleinsäureanhydrid in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst. Dazu läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 7,9 g (0,1 Mol) Pyridin und 11,0 g (0,1 Mol) Thiophenol in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid unter Stickstoff zutropfen. Die Reaktionslösung erwärmt sich dabei und färbt sich gelb. Am Schluß erwärmt man noch 30 min. auf dem Wasserbad zum Sieden. Man wäscht die Lösung je einmal mit 2n Salzsäure und Wasser, trocknet über Calciumchlorid und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Man erhält XXI als gelben, kristallinen Rückstand. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bildet die Verbindung gelbe Nadeln vom F. 78°. Ausbeute 14,9 g = 95 % d. Th.

4,788 mg Substanz	10,802 mg CO ₂	1,469 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₁₀ O ₃ S ₂	Ber. C 61,13	H 3,21
(314,39)	Gef. 61,56	3,43

20) 2,6-Bis-[benzyloxy]-benzochinon-(1,4) (XXII)

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt durch Oxidation des Pyrogallol-tribenzyläthers⁽³⁰⁾ mit Salpetersäure der Dichte 1,19 in Eisessig⁽²⁹⁾.

21) 1,2,4-Tris-[benzyloxy]-5-nitro-benzol (XXIII)

Versucht man, in Analogie zu Abschnitt II/20 aus m-Oxy-hydrochinon über dessen Tribenzyläther zum 2,6-Bis-[benzyloxy]-benzochinon-(1,4) zu kommen, versagt diese Methode.

Bei der Oxidation des Tribenzyläthers mit Salpetersäure der Dichte 1,19 erhält man anstelle des gewünschten Chinonderivates nur 1,2,4-Tris-[benzyloxy]-5-nitro-benzol. XXIII bildet nach dem Umkristallisieren aus Methylcyclohexan gelbliche Nadeln vom F. 140°.

Angewandte Mengen: 30 g (0,075 Mol) 1,2,4-Tris-[benzyloxy]-benzol. Man erhält 27,0 g XXIII, das sind 61 % d. Th.

3,944 mg Substanz	10,655 mg CO ₂	1,883 mg H ₂ O	
6,686 mg Substanz	0,204 ccm N ₂	24° C	738 mm Hg
C ₂₇ H ₂₃ O ₅ N	Ber. C 73,46	H 5,25	N 3,17
(441,49)	Gef. 73,73	5,34	3,40

22) 2,3,5,6-Tetra-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXV)

In einem 500 ml - Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Trockenrohr, Rückflußkühler und Tropftrichter mit Druckausgleich, werden 6,1 g (0,025 Mol) Chloranil (XXIV) in 150 ml wasserfreiem Methylenchlorid suspendiert. Dazu läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 7,9 g (0,1 Mol) Pyridin und 11,0 g (0,1 Mol) Thiophenol in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid unter Stickstoff zutropfen. Unter leichter Erwärmung färbt sich die Reaktionslösung rot und Pyridiniumchlorid fällt aus. Am Schluß erwärmt man noch 30 min. auf dem Wasserbad zum Sieden.

Man wäscht zur Entfernung des Pyridiniumchlorids mit 2n Salzsäure und Wasser. Nach dem Trocknen der Methylenchloridlösung über Calciumchlorid zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab.

Der Rückstand wird aus Xylol umkristallisiert. Man erhält XXV in Form schwarzbrauner Kristalle vom F. 169°. Ausbeute 7,1 g = 53 % d. Th.

DC: Laufmittel Benzol

4,173 mg Substanz	10,161 mg CO ₂	1,419 mg H ₂ O	
C ₃₀ H ₂₀ O ₂ S ₄	Ber. C 66,63	H 3,73	
(540,72)	Gef. 66,45	3,80	

23) 2,3,5,6-Tetra-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXVI)

Die Darstellung der Verbindung XXVI erfolgt in Analogie zur Vorschrift II/22 aus Chloranil (XXIV), Pyridin und 4-Chlor-thiophenol.

Angewandte Mengen: 6,1 g (0,025 Mol) XXIV, suspendiert in 150 ml wasserfreiem Methylenchlorid.

7,9 g (0,1 Mol) Pyridin und 14,5 g (0,1 Mol) 4-Chlor-thiophenol, zusammen gelöst in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid.

Nach dem Umkristallisieren aus Xylol bildet XXVI schwarzbraune Kristalle vom F. 228-230°. Ausbeute 9,7 g = 57 % d. Th.

4,374 mg Substanz	8,575 mg CO ₂	0,987 mg H ₂ O
C ₃₀ H ₁₆ O ₂ Cl ₄ S ₄	Ber. C 53,05	H 2,37
(679,27)	Gef. 53,52	2,52

24) 2,3,5,6-Tetra-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXVII)

Diese Verbindung wird in Analogie zur Vorschrift II/22 aus Chloranil (XXIV), Pyridin und Benzylmercaptan dargestellt.

Angewandte Mengen: 6,1 g (0,025 Mol) XXIV, suspendiert in 150 ml wasserfreiem Methylenchlorid.

7,9 g (0,1 Mol) Pyridin und 12,4 g (0,1 Mol) Benzylmercaptan, zusammen gelöst in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid.

Nach dem Umkristallisieren aus Xylol bildet XXVII schwarzbraune Kristalle vom F. 132°. Ausbeute 6,9 g = 47 % d. Th.

4,655 mg Substanz	11,674 mg CO ₂	2,012 mg H ₂ O
C ₃₄ H ₂₈ O ₂ S ₄	Ber. C 68,42	H 4,74
(596,83)	Gef. 68,44	4,83

25) 2,3-Bis-[phenylmercapto]-naphthochinon-(1,4) (XXIX)

XXIX wird in Anlehnung an die Vorschrift II/22 aus 2,3-Dichlor-naphthochinon-(1,4) (XXVIII), Pyridin und Thiophenol dargestellt.

Angewandte Mengen: 11,4 g (0,05 Mol) 2,3-Dichlor-naphthochinon-(1,4) (XXVIII), suspendiert in 150 ml wasserfreiem Methylenchlorid.

7,9 g (0,1 Mol) Pyridin und 11,0 g (0,1 Mol) Thiophenol, zusammen gelöst in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid.

Die Verbindung XXIX bildet nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Methylcyclohexan leuchtend rote Kristalle vom F. 149°.

Ausbeute 17,8 g = 95 % d. Th.

4,851 mg Substanz	12,587 mg CO ₂	1,722 mg H ₂ O
C ₂₂ H ₁₄ O ₂ S ₂	Ber. C 70,56	H 3,77
(374,49)	Gef. 70,81	3,97

26) Umsetzung von Benzochinon-(1,4) mit Thiophenol nach O. Dimroth, L. Kraft und K. Aichinger⁽³⁾.

a) Bei der doppelten Addition von 2,20 g (0,02 Mol) Thiophenol an 3,24 g (0,03 Mol) Benzochinon-(1,4) in 99 - 100%igem Eisessig erhält man nicht das 2,5-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII), wie die obengenannten Autoren behaupten, sondern ein Gemisch aus 2,5- und 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XII + XIII). Dies zeigt ein dünnschichtchromatographischer Vergleich mit den durch Substitution gewonnen Verbindungen XII und XIII (Abschnitt II/9 und II/10).

Die Ausbeute an Gemisch beträgt 1,46 g = 45 % d. Th.

Dabei liegt der Anteil am 2,5-Isomeren XII bei ca. 80 % (durch Vergleich der Fleckengröße im Dünnschichtchromatogramm ermittelt).

DC: Laufmittel Benzol

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig und Methylcyclohexan läßt sich XII in reiner Form aus dem Gemisch isolieren. F. 254°.

b) Bei der Umsetzung von 2,20 g (0,02 Mol) Thiophenol mit 3,24 g (0,03 Mol) Benzochinon-(1,4) in 60%iger Essigsäure nach Angaben der obengenannten Autoren erhält man kein reines 2,6-Bis-[phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XIII), sondern wiederum ein Gemisch aus den 2,5- und 2,6-Isomeren (XII + XIII). Die dünnschichtchromatographische Untersuchung, sowie ein IR-spektroskopischer Vergleich (Seite 62) zeigen, daß der Anteil der beiden Isomeren etwa gleich groß ist.

Ausbeute 1,95 g = 60 % d. Th.

DC: Laufmittel Benzol

In diesem Fall gelingt es nicht, die beiden Isomeren XII und XIII durch fraktionierte Kristallisation voneinander zu trennen.

27) Umsetzung von Benzochinon-(1,4) mit 4-Chlor-thiophenol nach O. Dimroth, L. Kraft und K. Aichinger⁽³⁾.

a) Die Umsetzung von Benzochinon-(1,4) mit 4-Chlor-thiophenol (Molverhältnis 3 : 2) in Anlehnung an Vorschrift II/26 a in 99-100%igem Eisessig führt nicht zum 2,5-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XV), sondern zu einem Gemisch aus 2,5- und 2,6-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XV + XVI). Dies zeigt der dünn-schichtchromatographische Vergleich mit den durch Substitution gewonnenen Verbindungen XV und XVI.

Angewandte Mengen: 3,24 g (0,03 Mol) Benzochinon-(1,4)
2,89 g (0,02 Mol) 4-Chlor-thiophenol

Ausbeute an Gemisch 2,0 g = 51 % d. Th., Anteil des 2,5-Isomeren XV ca. 80 %.

DC: Laufmittel Benzol

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig und Methylcyclohexan gelingt es, eine geringe Menge reines XV vom F. 290° zu isolieren.

b) Bei der Umsetzung von Benzochinon-(1,4) mit 4-Chlor-thiophenol (Molverhältnis 3 : 2) in Anlehnung an Vorschrift II/26 b in 60%iger Essigsäure erhält man anstelle von 2,6-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XVI) ebenfalls ein Gemisch aus den 2,5- und 2,6-Isomeren XV und XVI, wie die dünn-schichtchromatographische Untersuchung zeigt.

Angewandte Mengen: 3,24 g (0,03 Mol) Benzochinon-(1,4)
2,89 g (0,02 Mol) 4-Chlor-thiophenol

Ausbeute an Gemisch: 2,56 g = 65 % d. Th., der Anteil der beiden Isomeren XV und XVI ist etwa gleich groß.

DC: Laufmittel Benzol

Es gelingt nicht, die beiden Isomeren durch fraktionierte Kristallisation voneinander zu trennen.

28) 2,5-Bis-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXX)

a) Zu einer Suspension von 5,4 g (0,05 Mol) Benzochinon-(1,4) in 100 ml Eisessig läßt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 6,2 g (0,05 Mol) Benzylmercaptan in 30 ml Eisessig unter Stickstoff zutropfen. Unter exothermer Reaktion färbt sich das Gemisch rotbraun und es fallen rote Kristalle aus. Am Schluß fügt man 2 - 3 ml konz.

Salpetersäure zu.

Man saugt ab und kristallisiert aus Eisessig um. Danach erhält man XXX in Form roter Kristalle vom F. 223° . Ausbeute 6,7 g = 76 % d. Th.

b) Zu einer Lösung von 2,88 g (0,012 Mol) 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4) (III) in 50 ml Methanol gibt man unter Stickstoff auf einmal eine Lösung von 1,55 g (0,012 Mol) Benzylmercaptan in 10 ml Methanol zu.

Die Reaktionslösung erwärmt sich etwas und färbt sich dunkelbraun. Nach viertelstündigem Rühren fallen schwarzgrüne Kristalle eines Chinhydrons aus. Durch kurzes Erhitzen auf 50° verschwinden diese und die roten Kristalle des 2,5-Bis-[benzylmercapto]-benzochinons-(1,4) scheiden sich ab.

Man saugt ab und kristallisiert aus Eisessig um. XXX bildet dann rote Kristalle vom F. 223° . Ausbeute 3,2 g = 73 % d. Th.

DC: Laufmittel Benzol

4,174 mg Substanz	10,460 mg CO ₂	1,805 mg H ₂ O	
2,694 mg Substanz	1,510 ml J ₂ 0,02 norm.		
C ₂₀ H ₁₆ O ₂ S ₂	Ber. C 68,14	H 4,58	S 18,19
(352,46)	Gef. 68,33	4,83	17,97

29) Umsetzung von 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I) mit Thiophenol nach O. Dimroth, L. Kraft und K. Aichinger⁽⁵⁾.

Die Addition von Thiophenol an 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I) (1 Mol Thiophenol auf 2 Mol Chinonkomponente) in 99-100%igem Eisessig, bzw. in 60%iger Essigsäure führen ebenfalls zu den bereits unter II/26 a, bzw. II/26 b beschriebenen Gemischen. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung zeigt dies eindeutig.

30) 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXI)

a) Man suspendiert durch kräftiges Rühren 6,5 g (0,025 Mol) 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-hydrochinon (XXXIa) in 50 ml Methanol und leitet ein Gemisch von nitrosen Gasen ein, das man aus Kupferpulver und halbkonzentrierter Salpetersäure entwickelt. Die farblosen Kristalle des Hydrochinons verschwinden und 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXI) fällt als roter Niederschlag aus. Ausbeute 6,3 g = 98 % d. Th.

b) Man kann auch XXXIa zum 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXI) folgendermaßen oxidieren:

Zu einer Suspension von 6,5 g (0,025 Mol) XXXIa in 75 ml Eisessig gibt man unter Rühren 2 ml konzentrierte Salpetersäure tropfenweise zu. XXXI fällt als roter Niederschlag aus und wird abgesaugt. Ausbeute 6,3 g = 98 % d. Th.

Nach dem Umkristallisieren aus Butylacetat bildet XXXI rote Kristalle vom F. 192°.

4,587 mg Substanz	10,885 mg CO ₂	1,665 mg H ₂ O
C ₂₂ H ₁₆ O ₄ S ₂	Ber. C 64,65	H 3,95
(408,50)	Gef. 64,76	4,06

31) 2,5-Bis-[phenacylmercapto]-hydrochinon (XXXIa)

12,9 g (0,05 Mol) 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) (IV) werden in 100 ml Methanol unter Rühren suspendiert. Dazu gibt man auf einmal unter Stickstoff eine Lösung von 13,7 g (0,09 Mol) Phenacylmercaptan in 20 ml Methanol. Man erwärmt kurz auf 40° und rührt solange, bis die rote Farbe des 2-Phenacylmercapto-benzochinons-(1,4) verschwunden ist. XXXIa fällt als farbloser Niederschlag aus und wird abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Butylacetat erhält man farblose Nadeln vom F. 194°. Ausbeute 9,5 g = 46 % d. Th.

32) 2-[Phenylmercapto]-6-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXII)

Zu einer Suspension von 10,8 g (0,05 Mol) 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I) in 400 ml Methanol läßt man unter Rühren eine Lösung von 2,95 g (0,025 Mol) Benzylmercaptan in 50 ml Methanol unter Stickstoff zutropfen. Dabei geht das 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I) unter Erwärmung in Lösung. Am Schluß der Reaktion fällt aus der dunkelbraunen Lösung ein flockiger, roter Niederschlag aus, der abgesaugt wird. Durch Umkristallisieren aus Eisessig und Essigester erhält man XXXII als rote Kristalle vom F. 203°.

Ausbeute 6,1 g = 72 % d. Th., DC: Laufmittel Benzol

4,547 mg Substanz	11,212 mg CO ₂	1,741 mg H ₂ O
1,199 mg Substanz	0,700 ml J ₂	0,02 norm.

$C_{19}H_{14}O_2S_2$	Ber. C 67,42	H 4,17	S 18,95
(338,43)	Gef. 67,29	4,28	18,72

33) 2-[Phenylmercapto]-5-[benzylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXIII)

Zu einer Suspension von 4,6 g (0,02 Mol) 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4) (III) in 100 ml Methanol läßt man eine Lösung von 1,1 g (0,01 Mol) Thiophenol in 20 ml Methanol unter Stickstoff zutropfen. Unter geringer Erwärmung färbt sich das Reaktionsgemisch dunkler. XXXIII fällt als roter Niederschlag aus. Man saugt ab und wäscht mit Methanol nach. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester und Butylacetat erhält man rote Kristalle vom F. 184°.

Ausbeute 2,9 g = 86 % d. Th., DC: Laufmittel Benzol

4,324 mg Substanz	10,709 mg CO ₂	1,562 mg H ₂ O	
2,166 mg Substanz	1,260 ml J ₂ 0,02 norm.		
$C_{19}H_{14}O_2S_2$	Ber. C 67,42	H 4,17	S 18,95
(338,43)	Gef. 67,59	4,01	18,65

34) 2-[Phenylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXIV)

Zu einer Suspension von 5,2 g (0,02 Mol) 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) (IV) in 100 ml Methanol läßt man unter Rühren langsam eine Lösung von 1,1 g (0,01 Mol) Thiophenol in 20 ml Methanol unter Stickstoff zutropfen. Nach ca. zweistündigem Rühren bildet sich ein hellroter Niederschlag, der abgesaugt und mit Methanol gewaschen wird. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Essigester bildet XXXIV rote Kristalle vom F. 176°. Ausbeute 3,2 g = 87 % d. Th.

DC: Laufmittel Benzol

4,353 mg Substanz	10,477 mg CO ₂	1,569 mg H ₂ O	
3,134 mg Substanz	1,720 ml J ₂ 0,02 norm.		
$C_{20}H_{14}O_3S_2$	Ber. C 65,55	H 3,86	S 17,50
(366,44)	Gef. 65,69	4,03	17,59

35) 2-[Phenylmercapto]-6-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXV)

4,3 g (0,02 Mol) 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I) werden in 100 ml Methanol suspendiert. Dazu läßt man unter Rühren eine Lösung von 1,5 g (0,01 Mol) Phenacylmercaptan in 20 ml Methanol unter Stickstoff zutropfen. Mit leicht exothermer Reaktion geht das 2-Phenylmercapto-benzochinon-(1,4) (I) in Lösung und die hellroten Kristalle der Verbindung XXXV fallen aus. Man rührt noch 30 min., saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn gut mit Methanol nach. XXXV bildet nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Essigester rote Kristalle vom F. 183°. Ausbeute 3,0 g = 82 % d. Th.

4,172 mg Substanz	10,014 mg CO ₂	1,440 mg H ₂ O	
3,046 mg Substanz	1,630 ml J ₂ 0,02 norm.		
C ₂₀ H ₁₄ O ₃ S ₂	Ber. C 65,55	H 3,86	S 17,50
(366,44)	Gef. 65,50	3,78	17,16

36) 2-[Benzylmercapto]-5-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XXXVI)

a) Zu einer Suspension von 4,6 g (0,02 Mol) 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4) (III) in 70 ml Methanol werden bei Raumtemperatur unter Rühren 1,5 g (0,01 Mol) Phenacylmercaptan, gelöst in 20 ml Methanol, unter Stickstoff zugetropft. Unter schwacher Wärmeentwicklung geht das 2-Benzylmercapto-benzochinon-(1,4) (III) in Lösung und die dunkelroten Kristalle der Verbindung XXXVI scheiden sich ab. Man saugt ab und wäscht mit Methanol nach. XXXVI bildet nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Butylacetat rotbraune Kristalle vom F. 186°. Ausbeute 2,9 g = 76 % d. Th.

4,342 mg Substanz	10,524 mg CO ₂	1,583 mg H ₂ O	
3,014 mg Substanz	1,600 ml J ₂ 0,02 norm.		
C ₂₁ H ₁₆ O ₃ S ₂	Ber. C 66,29	H 4,24	S 16,86
(380,47)	Gef. 66,15	4,07	17,02

b) Zu einer Suspension von 5,2 g (0,02 Mol) 2-Phenacylmercapto-benzochinon-(1,4) (IV) in 80 ml Methanol werden unter Rühren bei Raumtemperatur 1,24 g (0,01 Mol) Benzylmercaptan in 20 ml Methanol unter Stickstoff zugetropft. Man erwärmt kurz auf 40°. Nach ca. 30 min.

fällt XXXVI als rotbrauner Niederschlag aus. Man saugt ab und wäscht den Niederschlag mit Methanol nach. Man erhält nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Butylacetat rotbraune Kristalle vom F. 186°. Ausbeute 2,6 g = 67 % d. Th.

4,383 mg Substanz	10,596 mg CO ₂	1,632 mg H ₂ O
4,552 mg Substanz	2,400 ml J ₂ 0,02 norm.	
C ₂₁ H ₁₆ O ₃ S ₂	Ber. C 66,29	H 4,24 S 16,86
(380,47)	Gef. 65,95	4,16 16,91

III. Umsetzungsprodukte des 2,5-Dichlor-, bzw. 2,5-Dibrom-benzo-chinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylesters (XXXVII, bzw. XXXVIII)

1) 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[carbomethoxymethylmercpto]-benzo-chinon-(1,4) (XXXIX)

In einem 500 ml - Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Trockenrohr, Rührer und Tropftrichter werden 16,0 g (0,05 Mol) 2,5-Dichlor-benzo-chinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester (XXXVII) in 200 ml wasserfreiem Methylenchlorid suspendiert. Dazu läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur 7,9 g (0,1 Mol) Pyridin und dann 10,6 g (0,1 Mol) Thioglycolsäuremethylester, gelöst in je 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid, zutropfen. Die Reaktionslösung färbt sich rot und erwärmt sich. XXXVII verschwindet und Pyridiniumchlorid fällt aus. Am Schluß erhitzt man noch 30 min. am Rückfluß.

Man wäscht die Methylenchloridlösung mit 2n Salzsäure und Wasser, trocknet sie über Calciumchlorid und zieht das Lösungsmittel, zuletzt im Wasserstrahlvakuum, ab. Das Reaktionsprodukt bleibt als rote, kristalline Masse zurück. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol bildet XXXIX orangegelbe Nadeln vom F. 96-97°. Ausbeute 21,2 g = 92 % d. Th.

4,243 mg Substanz	7,248 mg CO ₂	1,614 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₀ O ₁₀ S ₂	Ber. C 46,95	H 4,38
(460,49)	Gef. 46,62	4,26

2) 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[carbäthoxymethylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XL)

Die Darstellung und Aufarbeitung dieser Verbindung (XL) erfolgt in der gleichen Weise wie unter III/1 angegeben.

Angewandte Mengen: 16,0 g (0,05 Mol) XXXVII

7,9 g (0,1 Mol) Pyridin

12,0 g (0,1 Mol) Thioglycolsäureäthylester

Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bildet XL orangefelbe Nadeln vom F. 86° . Ausbeute 23,0 g = 94 % d. Th.

4,461 mg Substanz	8,097 mg CO ₂	2,076 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₂₄ O ₁₀ S ₂	Ber. C 49,15	H 4,95
(488,54)	Gef. 49,54	5,20

3) 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[phenacylmercapto]-benzochinon-(1,4) (XLI)

Die Darstellung und Aufarbeitung dieser Verbindung (XLI) erfolgt in der gleichen Weise wie unter III/1 angegeben.

Angewandte Mengen: 16,0 g (0,05 Mol) XXXVII

7,9 g (0,1 Mol) Pyridin

12,2 g (0,1 Mol) Phenacylmercaptan

Nach dem Umkristallisieren erhält man XLI in Form gelber, ineinander verfilzter Nadelchen vom F. 132° . Ausbeute 24,5 g = 90 % d. Th.

4,816 mg Substanz	10,718 mg CO ₂	1,920 mg H ₂ O
C ₂₈ H ₂₄ O ₈ S ₂	Ber. C 60,86	H 4,38
(552,63)	Gef. 60,74	4,46

4) 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[carbäthoxymethylamino]-benzochinon-(1,4) (XLII)

In einem 500 ml - Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Trockenrohr, Rührer und Tropftrichter werden 16,0 g XXXVII (0,05 Mol) in 200 ml wasserfreiem Methylenchlorid suspendiert. Dazu läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 20,6 g (0,2 Mol) Glycinäthylester in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid zutropfen. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot und erwärmt sich. Am Schluß erhitzt man noch 30 min.

am Rückfluß.

Man arbeitet den Ansatz wie unter III/1 beschrieben auf.

Das Reaktionsprodukt bleibt als rote, kristalline Masse zurück.

Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bildet XLII hellgelbe Nadeln vom F. 150° . Ausbeute 21,1 g = 93 % d. Th.

4,464 mg Substanz	8,625 mg CO ₂	2,162 mg H ₂ O	
4,077 mg Substanz	0,236 ml N ₂	746,0 Torr	27°
C ₂₀ H ₂₆ O ₁₀ N ₂	Ber. C 52,86	H 5,77	N 6,17
(454,44)	Gef. 52,90	5,42	6,46

5) 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[carbäthoxymethyl-(N-methyl)-amino]-benzochinon-(1,4) (XLIII)

Die Darstellung der Verbindung XLIII erfolgt in der gleichen Weise wie unter III/4 beschrieben. Aufarbeitung nach Methode III/1.

Angewandte Mengen: 16,0 g (0,05 Mol) XXXVII

23,4 g (0,2 Mol) Sarcosinäthylester

XLIII bleibt nach der Aufarbeitung als rote, kristalline Masse zurück.

Die Verbindung bildet nach dem Umkristallisieren aus Äthanol leuchtend rote Blättchen vom F. 134° . Ausbeute 22,0 g = 91,4 % d. Th.

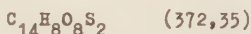
4,454 mg Substanz	8,961 mg CO ₂	2,501 mg H ₂ O	
5,356 mg Substanz	0,249 ml N ₂	737,0 Torr	23°
C ₂₂ H ₃₀ O ₁₀ N ₂	Ber. C 54,77	H 6,27	N 5,81
(482,50)	Gef. 54,63	6,28	6,13

Setzt man bei der Darstellung der Verbindungen XXXIX - XLIII anstelle von 2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4)-dicarbonsäure-(3,6)-diäthylester (XXXVII) die Dibromverbindung (XXXVIII) ein (21,0 g = 0,05 Mol), so erhält man die genannten Verbindungen in gleicher Ausbeute.

6) 3,7-Dihydroxy-2,6-bis-[carbomethoxy]-4,8-dioxo-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-thiophen (XLIV)

In eine aus 3 g (0,13 Mol) Natrium und 100 ml abs. Methanol frisch bereitete Natriummethylatlösung werden in einem 250 ml - Dreihalskolben mit Rührer und Trockenrohr bei -10° 13,8 g (0,03 Mol) feingepulvertes 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[carbomethoxymethylmercapto]-

benzochinon-(1,4) (XXXIX) in kleinen Anteilen eingetragen. Sofort fällt das Dinatriumsalz von XLIV als tiefblauer Niederschlag aus. Nachdem alles XXXIX eingetragen ist, rührt man noch 3 Stunden bei -10° weiter und läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Man saugt ab und trägt das Dinatriumsalz von XLIV unter Rühren in eiskalte 2n Essigsäure ein. XLIV scheidet sich dabei als ockerfarbener, flockiger Niederschlag ab. Er wird auf einer Nutsche gesammelt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über konz. Schwefelsäure im Vakuumexsiccator bildet XLIV ein ockerfarbenes Pulver. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. F. 270° (Z.). Ausbeute 8,2 g = 73,8 % d. Th.



Da die Verbindung XLIV weder durch Sublimation, noch durch Umkristallisieren zu reinigen ist, haben wir auf eine Elementaranalyse verzichtet.

7) Reduzierende Acetylierung von XLIV zu 3,4,7,8-Tetra-[O-acetyl]-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-thiophen (XLV)

In einem 250 ml - Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter werden 3,7 g (0,01 Mol) XLIV mit 15 g Zinkstaub in 100 ml Essigsäureanhydrid unter Rühren zum Sieden erhitzt. In Abständen von 5 - 10 Minuten gibt man immer einige Tropfen konz. Salzsäure (insgesamt 10 ml) zu. Nach etwa zweieinhalb Stunden ist die Reaktion beendet. Man filtriert ab und gießt das Filtrat in etwa die gleiche Menge 2n Essigsäure. Hierbei fällt die acetylierte Verbindung (XLV) aus. Man saugt ab und kristallisiert aus Dimethylformamid um. XLV bildet gelbe Nadelchen vom F. 240° (Z.). Ausbeute 1,7 g = 40 % d. Th.

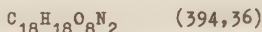
4,079 mg Substanz	7,607 mg CO_2	1,348 mg H_2O
8,938 mg Substanz	9,250 mg BaSO_4	
$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{S}_2$	Ber. C 51,18	H 3,34 S 15,18
(422,44)	Gef. 50,90	3,69 14,21

8) 1,5-Dimethyl-2,6-bis-[carbäthoxy]-3,7-dihydroxy-4,8-dioxo-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-pyrrol (XLVI)

Diese Verbindung wird in Analogie zur Vorschrift III/6 dargestellt und aufgearbeitet.

Angewandte Mengen: 14,5 g (0,03 Mol) 2,5-Dicarbäthoxy-3,6-bis-[carbäthoxymethyl-(N-methyl)-amino]-benzo-chinon-(1,4) (XLIII)
3,0 g (0,13 Mol) Natrium
100 ml abs. Äthanol

XLVI stellt ein orangerotes Pulver dar, das sich in keinem organischen Lösungsmittel löst. F. 250° (Z.). Ausbeute 9,0 g = 75 % d. Th.



9) Reduzierende Acetylierung von XLVI zu 1,5-Dimethyl-2,6-bis-[carbäthoxy]-4,8-bis-[O-acetyl]-benzo-[1,2-b : 4,5-b']-di-pyrrol (XLVII)

Die reduzierende Acetylierung von XLVI wird wie unter III/7 beschrieben durchgeführt.

Angewandte Mengen: 100 ml Essigsäureanhydrid
10 ml konz. Salzsäure
15 g Zinkstaub
3,9 g (0,01 Mol) XLVI

Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bildet XLVII hellgelbe Nadelchen vom F. 185° . Ausbeute 1,8 g = 40 % d. Th.

4,576 mg Substanz	9,820 mg CO ₂	2,306 mg H ₂ O
4,951 mg Substanz	0,265 ml N ₂	741 Torr 24°
C ₂₂ H ₂₄ O ₈ N ₂	Ber. C 59,45	H 5,44 N 6,30
(444,45)	Gef. 58,56	5,64 5,99

IV. Thionaphthenderivate

1) 2-Benzoyl-3-hydroxy-thionaphthen (L) (7)

7,7 g (0,05 Mol) Thiosalicylsäure und 7,7 g (0,05 Mol) ω -Chloracetophenon werden in 35 ml Pyridin gelöst und drei Stunden auf dem Ölbad unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten gießt man in 200 ml 2n Salzsäure und filtriert das in fester Form ausfallende 2-Benzoyl-3-hydroxy-thionaphthen (L) ab. Die Verbindung bildet nach dem Umkristallisieren aus Methanol gelbgrüne Nadeln vom F. 118° .

Ausbeute 7,0 g = 55 % d. Th.

3,749 mg Substanz	9,720 mg CO ₂	1,282 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₁₀ O ₂ S	Ber. C 70,84	H 3,96
(254,29)	Gef. 70,75	3,83

2) 2-[4-Methoxy-benzoyl]-3-hydroxy-thionaphthen (LII) (7)

8,4 g (0,05 Mol) Thiosalicylsäuremethylester und 9,2 g (0,05 Mol) 4-Methoxy- ω -chloracetophenon werden mit 10 ml Pyridin versetzt und sechs Stunden auf dem Ölbad unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung gießt man in 200 ml 2n Salzsäure und filtriert die Verbindung LII, die dabei in fester Form anfällt, ab. LII bildet nach dem Umkristallisieren aus Äthanol gelbgrüne Nadeln vom F. 113° .

Ausbeute 7,2 g = 48 % d. Th.

4,486 mg Substanz	11,127 mg CO ₂	1,858 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₁₂ O ₃ S	Ber. C 67,59	H 4,25
(284,34)	Gef. 67,69	4,63

3) 6-Äthoxy-2-benzoyl-3-hydroxy-thionaphthen (LIII)

9,9 g (0,05 Mol) 6-Carbamido-3-äthoxy-thiophenol und 7,7 g (0,05 Mol) ω -Chloracetophenon werden in 30 ml Pyridin gelöst und acht Stunden auf dem Ölbad unter Rückfluß gekocht. Dabei entweicht Ammoniak. Nach

dem Erkalten gießt man in 200 ml 2n Salzsäure. LIII scheidet sich dabei in fester Form ab und wird abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bildet die Verbindung grüngelbe Nadelchen vom F. 137°. Ausbeute 7,9 g = 53 % d. Th.

4,671 mg Substanz	11,740 mg CO ₂	2,043 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₄ O ₃ S	Ber. C 68,43	H 4,73
(298,37)	Gef. 68,60	4,89

4) Thioindigo (LI)

Man löst 2,54 g (0,01 Mol) 2-Benzoyl-3-hydroxy-thionaphthen (L) in 100 ml 30 %iger Essigsäure, fügt 20 ml 2n Schwefelsäure hinzu und kocht acht Stunden am Rückfluß. Man gibt 5 ml einer konzentrierten Eisen(III)-chloridlösung hinzu. LI fällt sofort aus, wird abgesaugt, getrocknet und aus Xylol umkristallisiert. Ausbeute 1,4 g = 95 % d. Th. F. 330° (Z.). Der IR-spektroskopische Vergleich mit einer authentischen Probe zeigt deren völlige Identität mit dem von uns gewonnenen Präparat.

Beim Einsatz von 2,84 g (0,01 Mol) 2-4-Methoxy-benzoyl-3-hydroxy-thionaphthen (LII) erhält man nach der gleichen Methode Thioindigo in gleicher Ausbeute.

5) 6,6'-Bis-[äthoxy]-thioindigo (LIV)

Setzt man 2,98 g (0,01 Mol) 6-Äthoxy-2-benzoyl-3-hydroxy-thionaphthen (LIII) ein und verfährt wie unter IV/4 angegeben, so erhält man LIV in Form hellroter Nadelchen (aus Xylol). Ausbeute 1,6 g = 94 % d. Th., F. 300° (Z.).

4,527 mg Substanz	10,450 mg CO ₂	1,754 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₁₆ O ₄ S ₂	Ber. C 62,48	H 4,20
(384,48)	Gef. 63,00	4,33

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert und auf dem Bock-Monoscop V bestimmt.

Bei allen dünnenschichtchromatographischen Untersuchungen haben wir als Sorptionsmittel Kieselgel mit Gipszusatz verwendet.

Literaturverzeichnis.

- 1) J. Tröger und A. Eggert, J. prakt. Chem. (2), 53, 482 (1896)
- 2) T. Posner, Liebigs Ann. Chem. 336, 85 (1904)
- 3) O. Dimroth, L. Kraft und K. Aichinger, Liebigs Ann. Chem. 545, 124-139 (1940)
- 4) K. Fries und W. Pense, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1302 (1923)
- 5) A. Blackhall und R. H. Thomson, J. Chem. Soc. (London) 1953, 1138
- 6) M. Schubert, J. Am. Chem. Soc. 69, 712-713 (1947)
- 7) A. Sens, Dissertation Erlangen 1959
- 8) K. Schielmann, Diplomarbeit Erlangen 1962
- 9) W. Hoffmann, Zulassungsarbeit Erlangen 1965
- 10) R. Korn, Diplomarbeit Erlangen 1964
- 11) K. Fries und P. Ochwat, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1291 (1923)
- 12) H. T. Clarke und S. Smiles, J. Chem. Soc. (London) 92, 1537 (1911)
- 13) H. Musso, U. v. Gizycki, U. I. Zahorsky und D. Bormann, Angew. Chem. 75, 965 (1963)
- 14) H. E. Ungnade und K. T. Zilch, J. Org. Chem. 15, 1108 (1950)
- 15) H. D. Dakin, Am. Chem. Journal 42, 477 (1909)
- 16) O. Dimroth, H. Ebner und K. Wehr, Liebigs Ann. Chem. 446, 147 (1925)
- 17) S. Levy und G. Schultz, Liebigs Ann. Chem. 210, 138 (1881)
- 18) J. Conant und L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc. 45, 2204 (1923)
- 19) A. Hantzsch und A. Zeckendorf, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 1310 (1887)
- 20) T. H. Clark, Am. Chem. Journal 14, 565 (1892)
- 21) Org. Synth., Coll. Vol. I, 482 (1937)
- 22) B. F. Cain, J. Chem. Soc. (London) 1961, 938
- 23) K. Kehrman und F. Tiesler, J. prakt. Chem. (2), 40, 481 (1889)
- 24) D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker, Berlin 1943, 1592
- 25) M. Kohn und J. J. Sußmann, Mh. Chem. 48, 207-208 (1927)
- 26) H. E. Ungnade und K. T. Zilch, J. Org. Chem. 16, 66 (1951)
- 27) P. Sykes, Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie, Verlag Chemie (1966), 21, 148
- 28) J. Hine, Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1960), 139-140

- 29) W. Baker, R. Nodzu und R. Robinson, J. Chem. Soc. (London) 1929, 77
- 30) K. Nakazawa und T. Miyata, C. A. 58, 4504 a (1963)
- 31) T. Posner und J. Lipski, Liebigs Ann. Chem. 336, 152' (1904)
- 32) W. Scharwin und A. Lukin, Chem. Zentralbl. (1927) II, 1147
- 33) H. Liebermann, Liebigs Ann. Chem. 404, 287 (1914)
- 34) A. Stieglitz, Am. Chem. Journal 13, 41 (1891)
- 35) O. Piloty und K. Wilke, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 1597 (1913)
- 36) O. Piloty, K. Wilke und A. Blömer, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 1-42 (1915)
- 37) J. E. Banfield und W. Davies, J. Chem. Soc. (London) 1956, 4791
- 38) L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt (1955), 129-142
- 39) S. Smiles und B. N. Ghosh, J. Chem. Soc. (London) 107, 1381 (1919)
- 40) Laborvorschrift Prof. Dr. H. Fießelmann, Erlangen
- 41) R. Rippel, Diplomarbeit Erlangen 1961
- 42) L. Gattermann, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 1136 (1899)
- 43) F. Mauthner, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 3593 (1907)
- 44) N. Kornblum und A. P. Lurie. J. Am. Chem. Soc. 81, 2705 (1959)
- 45) C. Harries und M. Weiß, Liebigs Ann. Chem. 327, 365 (1903)

L e b e n s l a u f

Am 2. September 1936 wurde ich als Sohn des technischen Angestellten Michael Korn und seiner Ehefrau Johanna, geb. Schmitt, in Nürnberg geboren.

Vom September 1942 bis Juli 1946 besuchte ich die Volksschule in Nürnberg. Im September 1946 trat ich in die erste Klasse der Dürer-Oberrealschule in Nürnberg ein und legte dort im Juni 1955 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1955/56 begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität Erlangen.

Am 8. Januar 1959 unterzog ich mich der Diplomchemiker-Vorprüfung und legte im Dezember 1961 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Meine Diplomarbeit fertigte ich anschließend unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Fießelmann am Org. Chem. Institut der Universität Erlangen-Nürnberg an. Das Diplom erhielt ich am 28. Oktober 1964.

Vom 1. Januar bis 31. Dezember 1965 und vom 1. April 1966 bis 31. März 1967 erhielt ich ein Promotionsstipendium des Volkswagenwerkes.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hög

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz.) Tel. 22990

Offsetdruck - Fotodruck

- J. Hög l, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Telefon 22990 -